

複素環を中心とする有機 EL 材料の創製 およびその EL 素子特性

鈴木 幸一

目 次

頁

第1章 緒 論	7
第1節 有機 EL 素子の歴史	7
第2節 有機 EL 素子の構成	8
第3節 有機 EL 素子の発光機構	11
3-1) 有機 EL 素子の発光過程-1	11
3-2) 有機 EL 素子の発光過程-2	13
第4節 有機 EL 素子の発光効率	15
第5節 有機 EL 素子用の材料に要求される特性	19
5-1) ホール輸送材料に要求される特性	19
5-2) 電子輸送材料に要求される特性	19
5-3) 発光材料に要求される特性	19
第6節 有機 EL 素子の特徴	21
参考文献	32
第2章 1, 2-オキサゾール環を有する発光材料および電子輸送材料	33
第1節 諸 言	33
第2節 1, 3-双極性環状付加反応による 1, 2-オキサゾール体の合成	37
2-1) アリールアルデヒドオキシムの合成	37

2-2) フェニルプロパルギルアルデヒドとアリールニトリルオキシド との反応	39
2-3) 1, 2-オキサゾール体のレギオ化学の決定	42
2-4) 1, 2-ジベンゾイルアセチレンとアリールニトリルオキシド との反応	47
第3節 1, 2-オキサゾール体からの誘導体の合成	48
3-1) 4-スチリル-1, 2-オキサゾール化合物の合成	48
3-2) 4-ジシアノエチル-1, 2-オキサゾール化合物の合成	49
3-3) ビス-1, 2-オキサゾール化合物の合成	50
3-4) イソオキサゾロピリダジン化合物の合成	51
第4節 1, 2-オキサゾール化合物の物性	52
4-1) ガラス転移点／融点 (T_g / T_m)	53
4-2) 酸化電位 (E_{ox}) および還元電位 (E_{red})	53
4-3) UV 吸収および PL (Photoluminescence) 発光特性	55
第5節 1, 2-オキサゾール化合物の EL 素子特性	59
5-1) 発光材料としての EL 素子特性	59
5-2) 電子輸送材料としての EL 素子特性	62
第6節 考 察	65
6-1) ゲスト材料として 4c の発光層をもつ EL 素子	65

	頁
6-2) 電子輸送層として 6a および OXD-7 を用いた EL 素子の比較	66
第7節 結 論	68
第8節 実 験	69
参考文献	81
第3章 2, 2'-ビ- [1, 3, 4] -チアジアゾール骨格を有する	
発光材料の合成および EL 素子特性	82
第1節 諸 言	82
第2節 2, 2'-ビ- [1, 3, 4] -チアジアゾール化合物の合成	83
2-1) 2, 2'-ビ- [1, 3, 4] -チアジアゾール体の合成	84
2-2) ジー p-トリルアミノ基をもつ 2, 2'-ビ- [1, 3, 4] -	
チアジアゾール化合物の合成	85
2-3) オレフィン結合をもつ 2, 2'-ビ- [1, 3, 4] -	
チアジアゾール化合物の合成	86
第3節 2, 2'-ビ- [1, 3, 4] -チアジアゾール化合物の物性	88
3-1) ガラス転移点／融点 (T _g ／T _m)	89
3-2) 酸化電位 (E _{ox}) および還元電位 (E _{red})	90
3-3) UV 吸収および PL 発光特性	91
第4節 2, 2'-ビ- [1, 3, 4] -チアジアゾール化合物の EL 素子特性	94

	頁
4-1) 青色発光のゲスト材料としての EL 素子特性	94
4-2) 緑色発光のゲスト材料としての EL 素子特性	97
4-3) ゲスト材料または赤色発光の発光層としての EL 素子特性	100
第5節 考 察	103
第6節 結 論	104
第7節 実 験	105
参考文献	110
第4章 ポリアリールベンゼン化合物の合成および青色発光ホスト材料	
としての EL 素子特性	111
第1節 諸 言	111
第2節 ポリアリールベンゼン化合物の合成	113
2-1) アリールボロン酸の合成.....	113
2-2) Suzuki Coupling 反応によるトリアリールベンゼン化合物の合成	114
2-3) Suzuki Coupling 反応によるテトラアリールベンゼン化合物の合成....	115
第3節 ポリアリールベンゼン化合物の物性	116
3-1) ガラス転移点／融点 (T _g ／T _m)	117
3-2) 酸化電位 (E _{ox}) およびイオン化ポテンシャル (I _p)	117
3-3) UV 吸収および PL 発光特性	120

	頁
第4節 ポリアリールベンゼン化合物の EL 素子特性	124
4－1) 3層構成素子の EL 特性	125
4－2) Ide 102 (ゲスト材料) のホスト材料としての EL 素子特性	128
第5節 考 察	134
第6節 結 論	138
第7節 実 験	140
参考文献	147
第5章 総 括	148

第1章 緒 論

第1節 有機 EL 素子の歴史

一般に、蛍光体に電界を印加した時に起こる発光現象は EL (Electro Luminescence) 現象と呼ばれ、EL 現象は無機蛍光体および有機蛍光体のいずれにも見られる。最初の EL 現象は無機化合物で発見された。具体的には 1936 年に ZnS 系の蛍光体による発光が見出され¹⁾、その後照明用の LED (Light Emitting Diode) として研究され 1980 年代に無機薄膜 LED として実用化された。

一方、有機 EL 素子は、1953 年に A. Bernanose が有機染料の発光現象を観測したのが最初といわれる。²⁾ 1960 年代になってアントラセンの単結晶に電界を印加した時に発光することが観測され、アントラセンなどの芳香族炭化水素類に関する EL 現象について多くの研究が行われるようになった。^{3) 4)}

1987 年に C. W. Tang らにより低分子系有機色素材料を用いた機能分離型 2 層構成の有機 EL 素子が開発され⁵⁾、1988 年に安達、斎藤、筒井らによりさらに機能を向上させた有機 EL 素子が提案された。⁶⁾ その後、1990 年に J. H. Burroughes らにより共役系高分子を用いた単層構成の有機 EL 素子が開発された。⁷⁾ これらを機に低分子系と高分子系の両方の開発が積極的に行われるようになった。さらに、1998 年に M. A. Baldo らにより燐光性化合物を用い三重項状態のエネルギーを EL 発光に用いる有機 EL 素子が提案された。⁸⁾

現在、有機 EL 素子用の発光材料は、主に低分子一重項（蛍光性）材料系、高分子（蛍光性）系および三重項（燐光性）材料系で研究、開発が進められている。

第2節 有機 EL 素子の構成

代表的な有機 EL 素子の構成例⁹⁾を図-1 に示す。図-1 (a) ～ (c) はガラス基板上に陽極 (Anode) の透明電極として ITO (Indium Tin Oxide)、各有機層および陰極 (Cathode) を順次設けた構成のものである。これらの有機 EL 素子の特徴を以下に述べる。

- (a) 単層構成の場合は、ホール輸送性、電子輸送性および発光性をすべてもつ有機材料を単独で用いる、またはそれぞれの特性を有する有機材料を複数混合して用いる。
- (b) 2 層構成の場合は、最も単純な機能分離型の構成でホール輸送層 (HTL: Hole Transport Layer) または電子輸送層 (ETL: Electron Transport Layer) のどちらかが発光性を有する有機材料である。これまで知られている 2 層構成の有機 EL 素子は電子輸送層が発光層を兼ねているものが多い。
- (c) 3 層構成の場合は、ホール輸送、電子輸送、発光の機能を完全に分離したホール輸送層、電子輸送層、発光層 (EML: Emission Layer) からなる構成である。これは、ホール輸送材料 (HTM: Hole Transport Material)、電子輸送材料 (ETM: Electron Transport Material) および発光材料 (EMM: Emission Material) の組み合わせを変えることにより最適な有機 EL 素子を設計できる、また発光材料だけを変えることにより発光波長、色純度などをコントロールできるというメリットがある。さらに発光層がホスト材料とゲスト材料からなる場合は、ゲスト材料を変えることにより発光効率や発光色を変えることも可能である。(第5節で詳しく述べる)

現在の有機 EL 素子は、完全に機能分離した (c) 3 層構成の素子が主流であり、この構成を基本にしてさらに層構成を増やしたものもある。

上述した各有機層は、分子がアモルファス (非晶質固体) 状態で薄膜として形成されており、有機層の膜厚は全体で約 $0.1\ \mu\text{m}$ ($1000\ \text{\AA}$) である。これらの薄膜は、一般的に真空蒸着法またはスピコート法などのウェット法で作成されている。

a) 単層構成

陰極
発光層 (EML)
陽極 (ITO)
ガラス基板

b) 2層構成

陰極
電子輸送層 (ETL)
ホール輸送層 (HTL)
陽極 (ITO)
ガラス基板

c) 3層構成

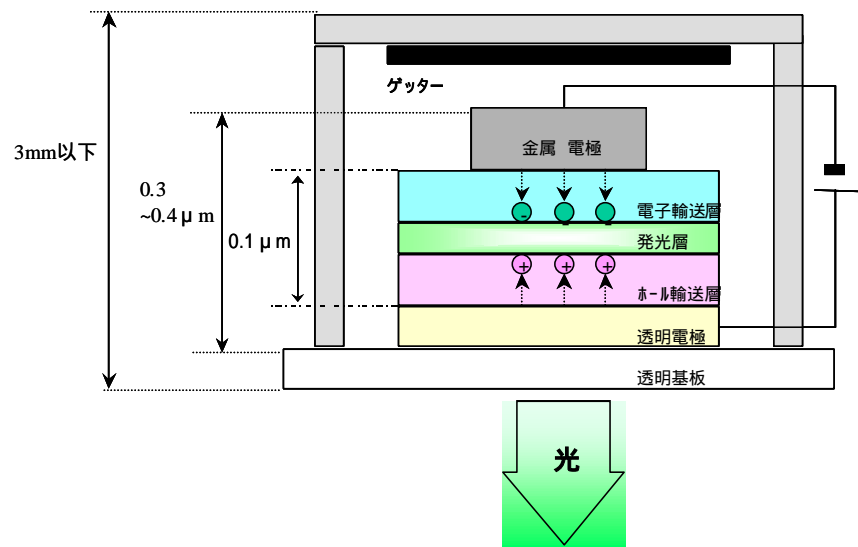
陰極
ETL
EML
HTL
陽極 (ITO)
ガラス基板

図－1 有機 EL 素子の構成例

さらに、有機 EL 素子の全体の構成について述べる。図－1 (c) の 3 層構成を有する有機 EL 素子の全体の構成例を図－2 に示す。

ガラス基板／ITO 上に各有機層および陰極を順次形成した後、吸水剤（ゲッター）を封入したカバーで封止する。吸水剤は、仕事関数（Wf : Work function）が比較的小さい陰極金属が、水により酸化されるのを防ぐために用いられる。陰極金属が酸化されると高抵抗になるため電子の注入が阻害され、劣化した部位は有機 EL 素子の非発光部分（ダークスポット）になる。

有機 EL の発光は、陽極（ITO）、陰極間に直流電圧を印加することにより、陽極からホールが注入され、陰極から電子が注入され、これらのホールと電子が発光層内で再結合することにより起こる。（第 3 節で詳細に述べる）



図ー2 有機 EL 素子の全体の構成例

第3節 有機 EL 素子の発光機構

図－1 (c) の 3 層構成の有機 EL 素子を例にして発光機構を説明する。

3－1) 有機 EL 素子の発光過程－1

3 層構成の有機 EL 素子のエネルギーダイアグラムを図－3 に示す。

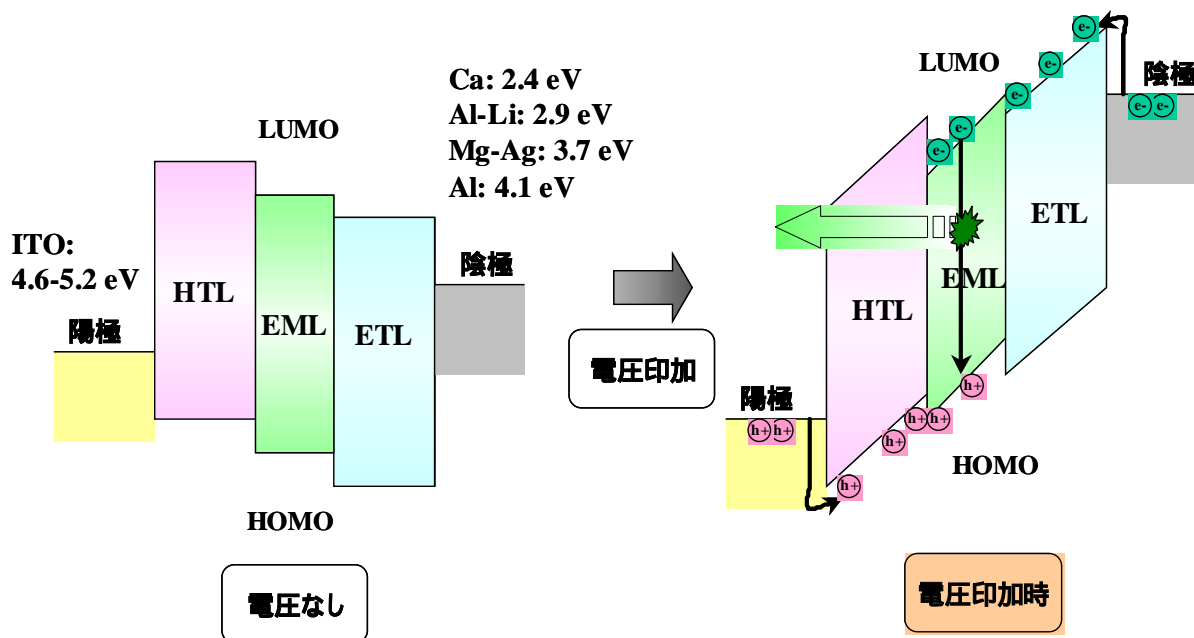
各有機層の最高被占準位 (HOMO : Highest Occupied Molecule Orbital) および最低空準位 (LUMO : Lowest Unoccupied Molecule Orbital) は、一般に以下に述べる方法で求められる。HOMO は、理研計器 表面分析装置 PESA (Photo-Electron Spectroscopy in Air) ¹⁰⁾ で有機材料の薄膜のイオン化ポテンシャル (I_p : Ionization potential) を測定することにより求められる。有機材料の I_p は、有機材料が薄膜 (アモルファス) または結晶などの固体状態で、有機分子間どうしの相互作用が無機材料と比べ弱いため、個々の有機分子の HOMO に相当する。ここで PESA とは、大気中で光電子分光法により有機材料 (薄膜あるいは結晶) のイオン化ポテンシャル (I_p) または金属の仕事関数 (W_f) を測定する装置である。また、LUMO は、有機材料の薄膜の光学的吸収端 (UV 吸収の吸収端) より見積もられた禁止帯幅 (バンドギャップ : Band gap) を HOMO から減じた値を算出し求められる。

陽極の ITO の仕事関数は、4.6～5.2 eV (ITO の作成条件や表面処理条件によって仕事関数が変わる) である。陰極としては、比較的工作関数が小さい金属、例えばカルシウム ($W_f=2.4$ eV)、アルミニウム－リチウム合金 ($W_f=2.9$ eV)、マグネシウム－銀合金 ($W_f=3.7$ eV)、アルミニウム ($W_f=4.1$ eV) などが用いられる。

これらの陽極、陰極間に約 10^6 V/cm の直流電圧を印加すると、各有機層が半導体 (半絶縁体) であるため、HOMO および LUMO は電界によって内部勾配が生じ、以下に述べる過程を経て発光が起こる。

- ① 電極からのキャリアの注入 ; ホールは陽極からホール輸送層の HOMO に注入され、電子は陰極から電子輸送層の LUMO に注入される。
- ② キャリアの移動 ; 電界 (約 10^6 V/cm) によって、ホールはホール輸送層の HOMO を移動し、電子は電子輸送層の LUMO を移動する。

- ③ 発光層へのキャリアの注入；ホールはホール輸送層の HOMO から発光層の HOMO に注入され、電子は電子輸送層の LUMO から発光層の LUMO に注入される。
- ④ キャリアの再結合；発光層内でホール（ $\text{EMM}^{+\cdot}$ ）と電子（ $\text{EMM}^{-\cdot}$ ）が再結合し、その結合エネルギーによって励起子（一重項励起子：Singlet exciton および三重項励起子：Triplet exciton）が生成する。
- ⑤ 励起子からの発光（一重項励起子からの場合は蛍光を発光、）；一重項状態の励起分子が基底状態に戻る時に放出するエネルギーによって発光が起こる。また発光層がホスト材料とゲスト材料からなる場合は、ホスト材料の一重項励起子からゲスト材料へエネルギー移動し、ゲスト材料の一重項励起子からの発光が起こる。EL の発光波長は、発光材料の蛍光波長に相当するが、この蛍光波長はバンドギャップ（HOMO と LUMO のエネルギー差）に対応している。⁹⁾
- ⑥ 素子外への発光；発光層内で発光した光はガラス／ITO 基板側から素子外へ出る。という過程を経て発光することが知られている。¹¹⁾

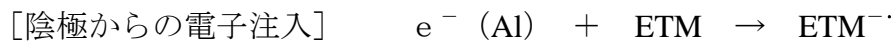
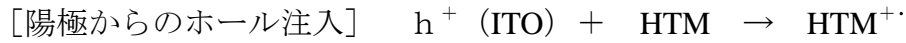


図—3 3層構成の有機 EL 素子のエネルギーダイアグラム

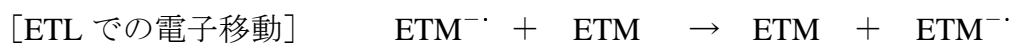
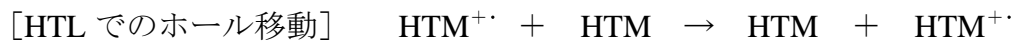
3-2) 有機 EL 素子の発光過程-2

3-1) で述べた発光過程のうち、キャリアの注入、移動（反応）過程①～④、励起子からの発光および励起子の失活過程⑤は、次のような式で表せる。^{1,2)}

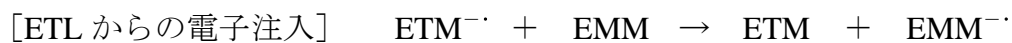
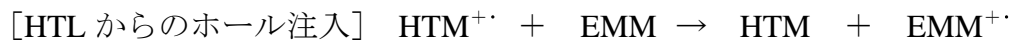
① 電極からのキャリアの注入過程



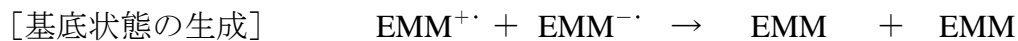
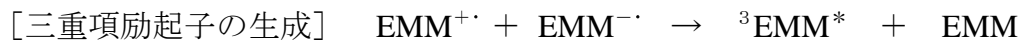
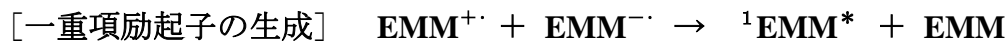
② キャリアの移動過程



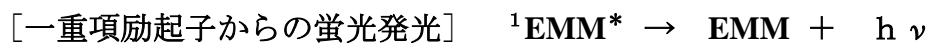
③ 発光層（発光材料）へのキャリアの注入過程



④ キャリアの再結合過程

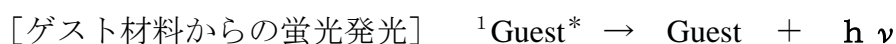


⑤ 一重項励起子からの発光および励起子の失活過程（一重項発光材料の場合）

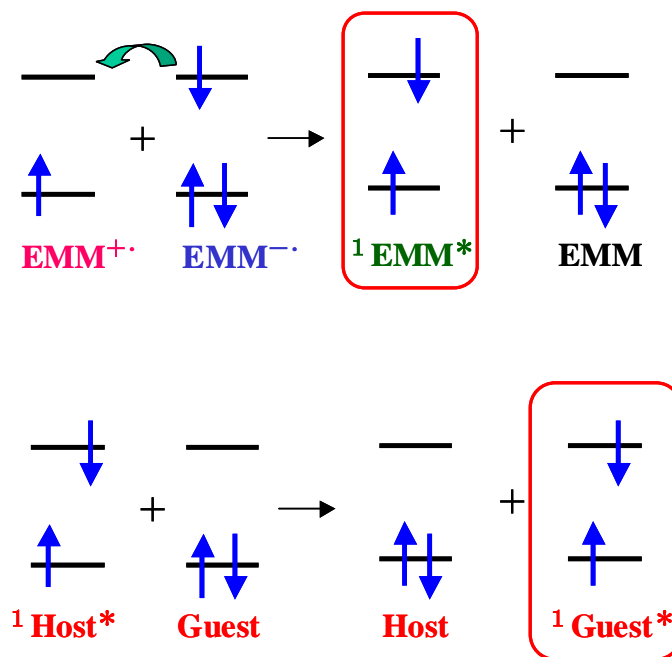


このように一重項発光材料の場合には、一重項励起子が生成しこれが基底状態にもどる時に蛍光を発する過程を経て発光する。また、発光層がホスト材料とゲスト材料からなる場合には、次式のようにホスト材料の一重項励起子からゲスト材料へエネルギー移動しゲスト材料の一重項励起子からの発光が起こる過程を経る。

⑥ ホスト材料からゲスト材料へのエネルギー移動および発光過程



さらに、キャリアの再結合〔一重項励起子の生成〕過程 ④ およびホスト材料からゲスト材料へのエネルギー移動過程 ⑥ は、電子（またはエネルギー）の移動過程を図－４のように表せる。



図－４ 励起子の生成過程およびエネルギー移動過程

以上述べたように、有機 EL 素子の発光機構は主に 6 つの過程から成り立っている。

第4節 有機 EL 素子の発光効率

有機 EL 素子の発光量子効率は、キャリアが発光層の中にいかに効率よく注入されるか、発光層の中でキャリア（ホールと電子）がいかに効率よく再結合して励起分子を生成するか、また発光に関与する励起分子の生成割合がどうか、発光励起分子の発光量子収率がどうか、さらに発光された光がどれだけ外部に取り出されるかによって決まる。すなわち外部量子効率は、

$$\begin{aligned} [\text{外部量子効率} : \phi] &= [\text{キャリアの再結合効率} : \gamma] \times \\ &[\text{励起子の生成効率} : \eta_S \text{ または } \eta_T] \times [\text{励起子の発光効率} : \eta_F \text{ または } \eta_P] \\ &\times [\text{光の外部取り出し効率} : \eta_{EX}] \end{aligned}$$

の関係式で表される。

図-5 に、有機 EL 素子の発光過程と理論限界発光効率を示す。各発光過程および効率について述べる。

[キャリアの再結合効率 : γ]

陽極および陰極から注入されたホールおよび電子が、発光層内で再結合する効率を表す。これは、発光層に注入されたキャリアのバランスがとれ（ホールと電子の数が等しい）かつこれらがすべて発光層内で再結合した場合に 100%となる。この効率は、発光層内のキャリアバランスのずれや発光層からのキャリアのすり抜け（ホールは陰極へ、電子は陽極へ）などが起こることにより低下する。

[励起子の生成効率 : η_S または η_T]

電氣的な励起によるホールと電子の再結合により生成する励起子は、ホールと電子のもつスピンの統計的な組み合わせから一重項励起子と三重項励起子が 1 : 3 の割合で生成するといわれている。¹³⁾ 図-6 に、一重項状態および三重項状態の波動関数を示す。分子の励起状態は、2つの異なる分子軌道 (ϕ_1 、 ϕ_2) に電子が1個ずつ入っている状態である。電子には α （スピン量子数 : $+1/2$ ）と β （スピン量子数 : $-1/2$ ）の2種類があるため、2つの異なる分子軌道 (ϕ_1 、 ϕ_2) に電子が1個ずつ互いにスピンを反対にして入っている一重項状態と、スピンを平行にして入っている三重項状態がある。一重項状態および三重項状態は、

式 1 ～式 4 の 4 つの波動関数で表される。これら 4 つの状態のエネルギーは、軌道部分の波動関数（式 1 ～式 4 の左の項）で決まるので、式 2 ～式 4 の 3 つの状態は同じエネルギーであり、これらはエネルギー的に三重に縮重しているので三重項状態といわれる。一方、三重項状態とは異なる軌道部分の波動関数である式 1 の状態は 1 つの状態のみなので一重項状態といわれる。電氣的な励起によるホールと電子の再結合により、これらの 4 つの励起状態が同じ確率で生成すると仮定すると、一重項励起子と三重項励起子の割合が 1 : 3 となる。したがって、一重項励起子の生成効率（ η_s ）は 25%、三重項励起子の生成効率（ η_T ）は 75%となる。

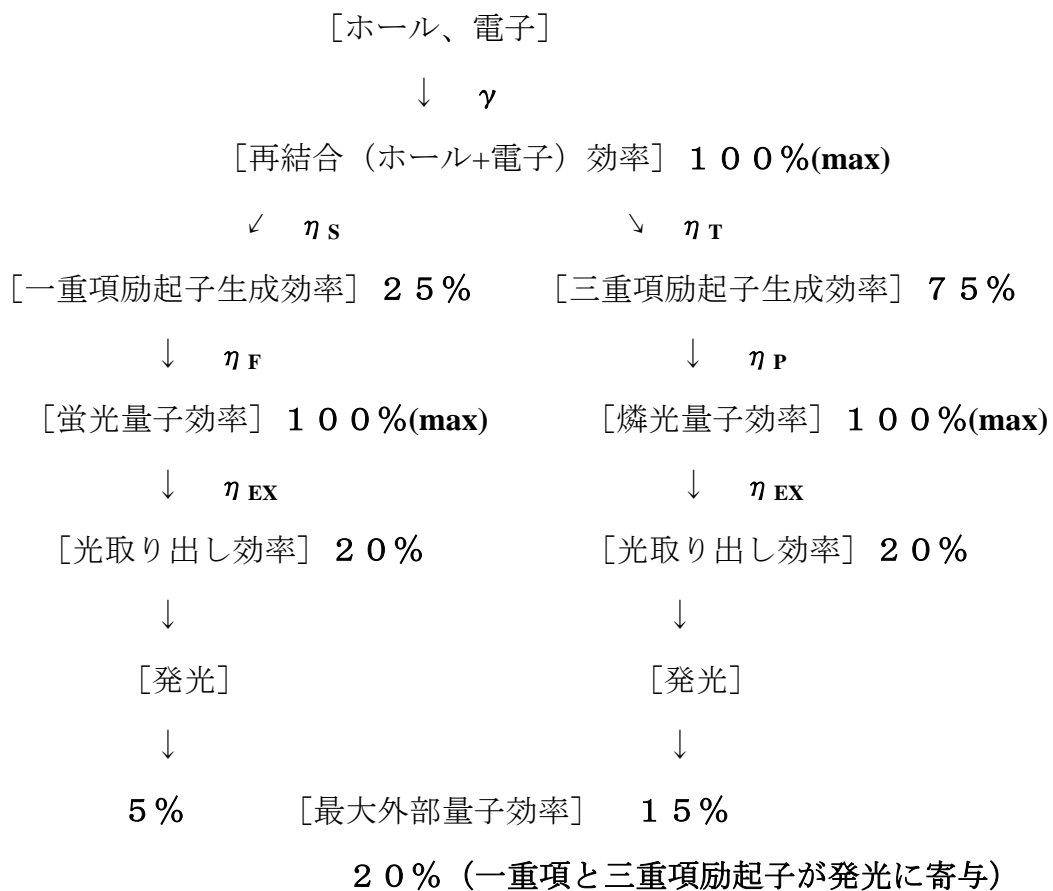
[励起子の発光効率： η_F または η_P]

発光材料には、一重項励起子から蛍光を発する一重項発光材料と三重項励起子から燐光を発する三重項発光材料がある。一重項発光材料の場合には一重項励起子からの蛍光発光効率（ η_F ）、三重項発光材料の場合には三重項励起子からの燐光発光効率（ η_P ）となる。

[光の外部取り出し効率： η_{EX}]

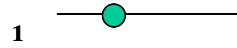
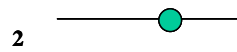
素子内部で発光した光をガラス基板側から空気中に取り出される効率、すなわち光の外部取り出し効率（ η_{EX} ）は約 20 %である。

したがって、最大外部量子収率 ϕ_{Max} は、一重項発光材料の場合は 5 %、三重項発光材料の場合は 15 %になると考えられている。仮に、一重項と三重項の両方の励起分子が発光に寄与すると、最大外部量子収率 ϕ_{Max} は 20 %となる。¹⁴⁾



図ー5 有機 EL 素子の発光過程と理論限界発光効率

Excited state



Multiplicity of electron spin () and ()

$$^1_0 = (1/2) [\psi_1(1) \psi_2(2) + \psi_1(2) \psi_2(1)] \times [\alpha(1) \beta(2) - \beta(1) \alpha(2)]$$

Singlet

$$^3_1 = (1/\sqrt{2}) [\psi_1(1) \psi_2(2) - \psi_1(2) \psi_2(1)] \times [\alpha(1) \alpha(2)]$$

$$^3_0 = (1/2) [\psi_1(1) \psi_2(2) - \psi_1(2) \psi_2(1)] \times [\alpha(1) \beta(2) + \beta(1) \alpha(2)]$$

Triplet

$$^3_{-1} = (1/\sqrt{2}) [\psi_1(1) \psi_2(2) - \psi_1(2) \psi_2(1)] \times [\beta(1) \alpha(2)]$$

S:T = 1 : 3

図－6 一重項状態および三重項状態の波動関数

第5節 有機 EL 素子用の材料に要求される特性

代表的な構成である図-1 (c) に示す3層構成の有機 EL 素子は、ホール輸送層、電子輸送層、発光層からなるが、各層に用いる有機材料（ホール輸送材料、電子輸送材料、発光材料）に要求される特性を以下に挙げる。

5-1) ホール輸送材料に要求される特性

- ① 薄膜の耐熱性 (T_g) が高い
- ② HOMO が適正である（陽極からホールが注入されやすくかつ発光層にホールを注入しやすい）
- ③ LUMO が発光層の LUMO よりも十分に高い（電子ブロッキング性がよい）
- ④ ホール移動度が高い
- ⑤ 化学的安定性が優れている（酸化 \leftrightarrow 還元）

5-2) 電子輸送材料に要求される特性

- ① 薄膜の耐熱性 (T_g) が高い
- ② LUMO が適正である（陰極から電子が注入されやすくかつ発光層に電子を注入しやすい）
- ③ HOMO が発光層の HOMO よりも十分に低い（ホールブロッキング性がよい）
- ④ 電子移動度が高い
- ⑤ 化学的安定性が優れている（還元 \leftrightarrow 酸化）

5-3) 発光材料に要求される特性

ここでは、一重項発光材料（ゲスト材料およびホスト材料）について述べる。

発光層は、ホスト材料に対しゲスト材料を数 Wt% ドープして形成されている場合が多い。これは、ゲスト材料の濃度消光を抑制し、発光効率を向上させるためである。各材料に要求される特性は共通している部分が多いが、ホスト材料にはゲスト材料以外の特性が必要である。

[ゲスト材料に要求される特性]

- ① 赤色（Red）、緑色（Green）、青色（Blue）発光の色純度が高い（フルカラーディスプレイの色再現性をよくするために必要である）

- ② 蛍光の量子収率が高い
- ③ 化学的安定性が優れている（励起⇌発光）
- ④ ゲスト材料とホスト材料のマッチングがよい⇒ゲスト材料のバンドギャップはホスト材料のバンドギャップよりも若干小さく、かつゲスト材料とホスト材料の **HOMO-LUMO** の相対的な高低は、**HOMO** はゲスト材料のほうがホスト材料よりも高く、**LUMO** はゲスト材料のほうがホスト材料よりも低い、ゲスト材料とホスト材料の組み合わせが好ましい。

図-7 に、発光層のホスト材料とゲスト材料の理想的なエネルギーダイアグラムを示す。

[ホスト材料に要求される特性]

- ① 蛍光の量子収率が高い
- ② 化学的安定性が優れている（励起⇌発光）
- ③ 薄膜の耐熱性（Tg）が高い
- ④ **HOMO** および **LUMO** が適正である（ホール輸送層からホール、電子輸送層から電子が注入されやすい）
- ⑤ バイポーラ性である（ホールおよび電子の両方の移動性が優れている）
- ⑥ ホール輸送層や電子輸送層との界面でエキサイプレックスなどを形成しない

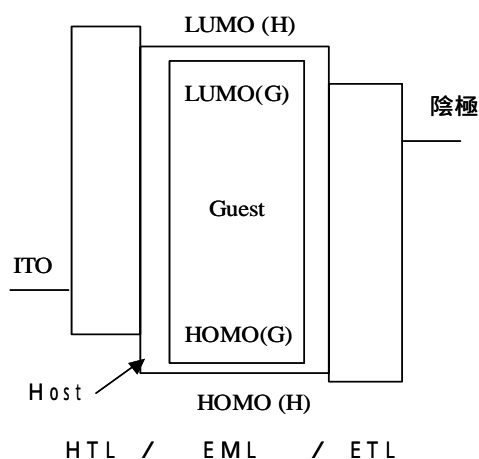


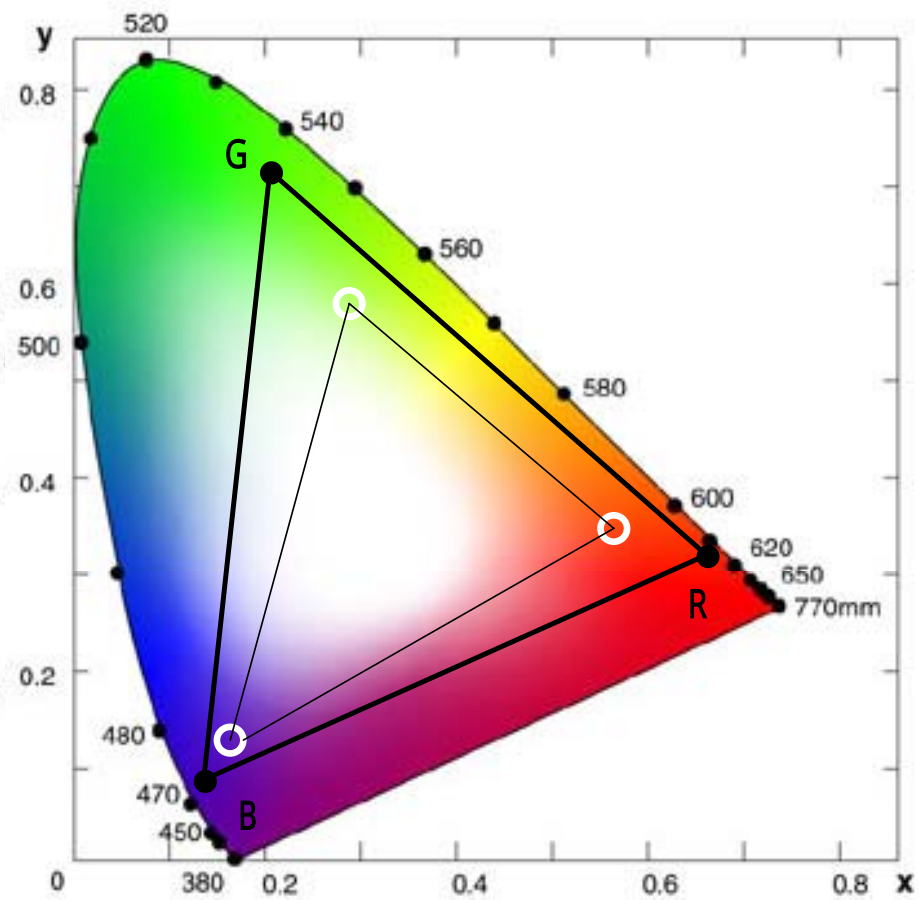
図-7 発光層のホスト材料とゲスト材料の理想的なエネルギーダイアグラム

第6節 有機 EL 素子の特徴

有機 EL 素子は、自発光、広視野角、高速応答性、薄型、低電圧駆動、低消費電力などの優れた特長を有しており材料選択の多様性による自由度も高く、輝度や発光効率の向上に加え最大の課題であった寿命の改善が進んだことにより、次世代のフラットパネルディスプレイとしての応用が最も注目されている。自発光型フラットディスプレイとしての応用はモノカラーにはじまり、現在ではカーオーディオや携帯電話用にエリアカラーディスプレイやフルカラーディスプレイが量産もしくは量産開始が試みられようとしている。

現在、これらの小型ディスプレイの市場は LCD (Liquid Crystal Display) が主流であり大半を占めている。ところが、LCD は視野角がせまい、動画に対する応答性が低い、バックライトが必要なため薄型化および低消費電力化に限界があるという欠点がある。またフルカラーディスプレイの場合、カラーフィルターを通しカラー画像を表示するため R, G, B の色純度も十分ではなく、高画質なフルカラーディスプレイを提供するという観点から LCD は未だ改良の余地がある技術といえるだろう。

一方、有機 EL 素子は自発光であり、発光層に用いる発光材料を変えて R, G, B を発光させるので、色純度が高い発光材料（蛍光スペクトルのピーク波長、半値幅など）を設計、選択することにより、色再現性がよい高画質なフルカラーディスプレイを提供することが可能である。R, G, B の色純度は EL 発光スペクトルのピーク波長と半値幅によって決まるが、ピーク波長は Red、Green、Blue がそれぞれ 620 nm、520 nm、450 nm 近傍で、これらの半値幅は、より小さい方が好ましく、50nm 以下の EL 発光スペクトルが理想的である。図-8 および表-1 に、カラーテレビ (CRT: Cathode Ray Tube) の放送方式の名称である NTSC (National Television System Committee) で定められている R, G, B の CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) 色度座標 (X, Y) の規格 (●) および一般的な LCD の色度座標 (X, Y) ¹⁵⁾ (白◎) を示すが、LCD は CRT と比べ緑色 (G) と赤色 (R) の色純度が悪く、青色 (B) よりシフトしていることが分かる。



図－8 CRT (NTSC) (●) と LCD (白⊙) の R、G、B の色度座標

表－1 CRT (NTSC) と LCD の R、G、B の色度座標 (X , Y)

	色度座標 (X , Y)		
	Red	Green	Blue
CRT (NTSC)	0.68, 0.33	0.21, 0.71	0.14, 0.08
LCD	0.57, 0.31	0.30, 0.55	0.16, 0.12

以上述べてきたように、有機 EL は液晶と対峙する関係にあると考えられる。しかし、液晶の研究は基礎から応用まで系統的な研究がなされているが、有機 EL の研究は材料を含めまだまだ不十分である。特に、有機 EL 素子の発光効率や素子寿命を決定する因子は使用する有機材料の性能がほとんどの部分を決定すると云っても過言ではないにもかかわらず、有機 EL 材料の研究は素子への物理的なアプローチに比べるとまだまだ少なく更なる研究開発が必要であろう。

次に、現在までに報告された有機 EL 材料の例を示す。図-9 に代表的なホール輸送材料の例を示す。ホール輸送材料は過去電子写真感光体の電荷輸送材料としての歴史を持つことから比較的容易に有機 EL に応用されてきた。その基本骨格はトリアールアミンである。しかしながら電子写真感光体材料に比べるとより高いホールの移動度および材料の安定性が求められる。

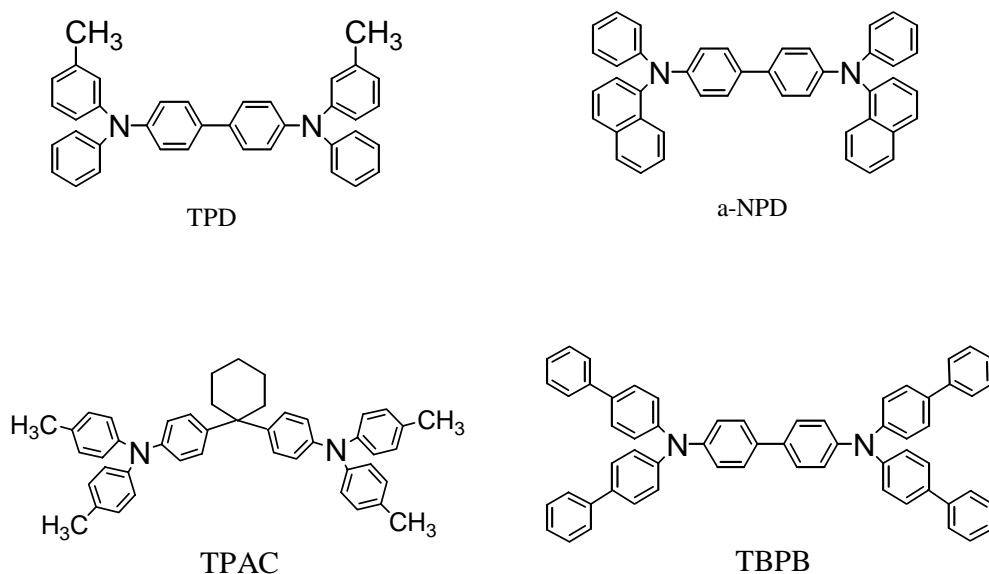
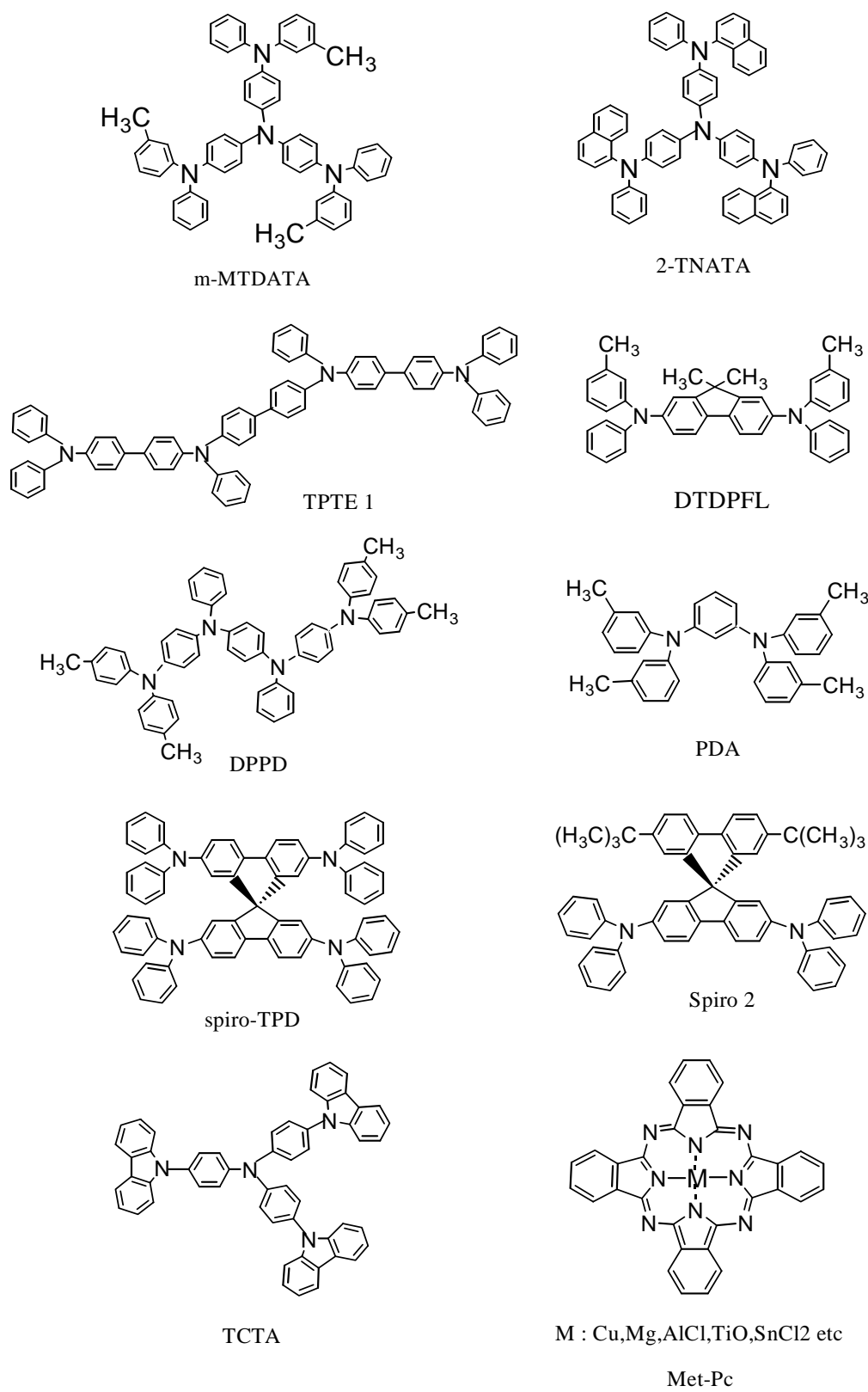
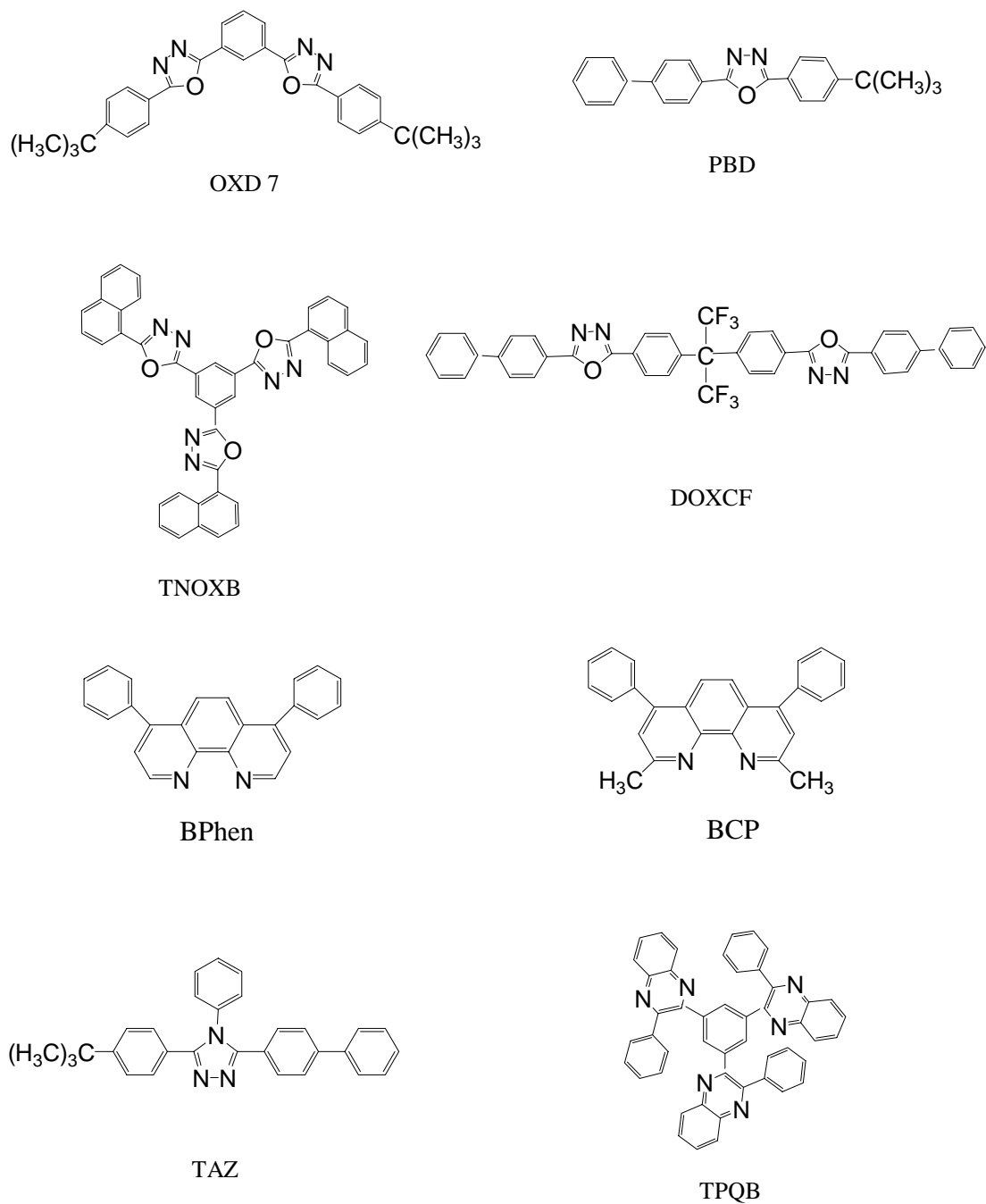


図-9 代表的なホール輸送材料の分子構造（次項へ続く）



図－9 代表的なホール輸送材料の分子構造

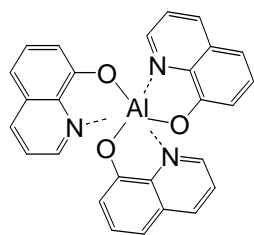
図－10 に代表的な電子輸送材料の例を示す。現在報告されている電子輸送材料の電子移動度はホール輸送材料に比べると約 2 桁小さく、この低い移動度が有機 EL 素子のチャージバランスを悪くしている原因の一つである。



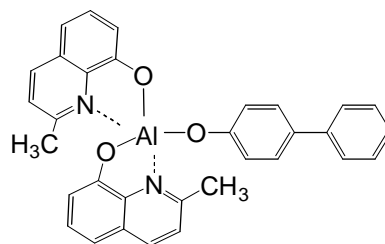
図－10 代表的な電子輸送材料の分子構造

図－11 に代表的な発光材料の例を示す。発光材料は先にも述べたように一重項材料と三重項材料に大別される。一重項材料の最も代表的なものは最初に Tang らにより報告された Alq_3 であろう。その後レーザー色素なども発光ドーパントとして使用されて来ている。Ide 102 は出光興産から発表された青色ドーパントであり、これについては本論の中で詳しく述べる。一方、三重項発光材料は現在までに幾つか報告されているが、2-フェニルピリジン骨格を配位子としたイリジウム錯体の発光効率が一番高い。

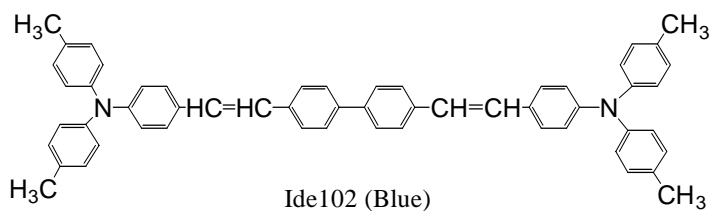
[一重項材料]



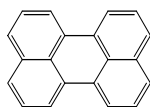
Alq₃ (Green)



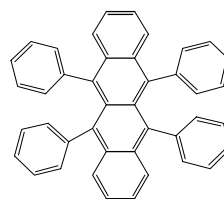
BAlmq (Green)



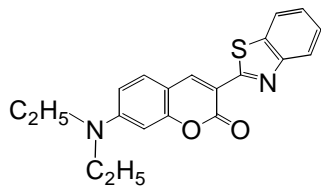
Ide102 (Blue)



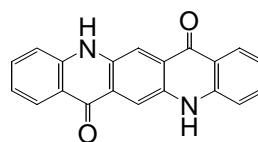
Perylene (Blue)



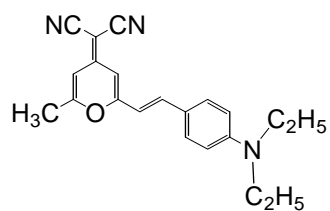
Rubrene (Yellow)



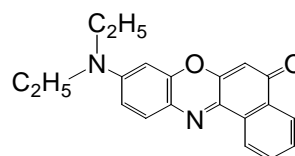
Coumarin6 (Green)



Quinacridone (Green)



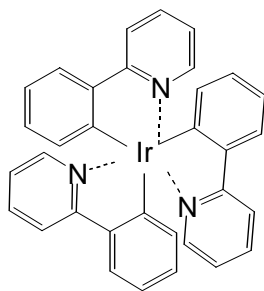
DCM-1 (Red)



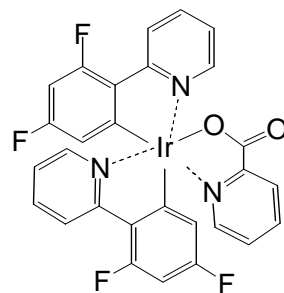
Nile red (Red)

図—11 代表的な発光材料の分子構造と発光色（次項へ続く）

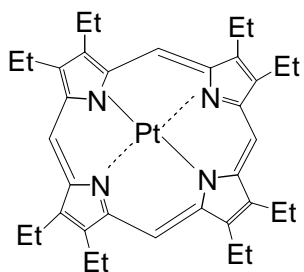
[三重項材料]



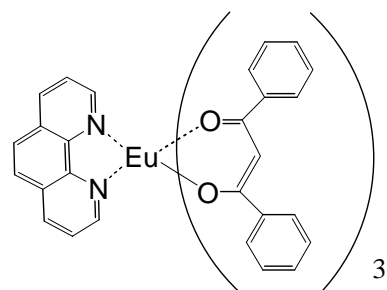
Ir PPy (Green)



FIrpic (Blue)



PtOEP (Red)

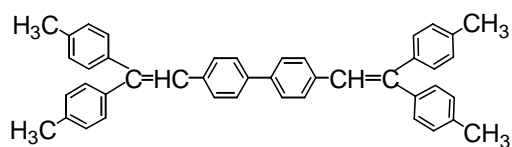


Eu (DBM)₃ phen (Red)

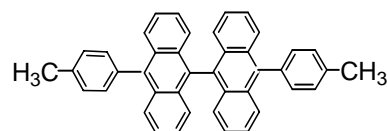
図一11 代表的な発光材料の分子構造と発光色

ホスト材料は当然ながら一重項ドーパント用と三重項ドーパント用に分けられる。
 図－12 にその例を示す。一重項ドーパント用ホスト材料 DTVBi および BABT については本論の中で詳しく述べる。

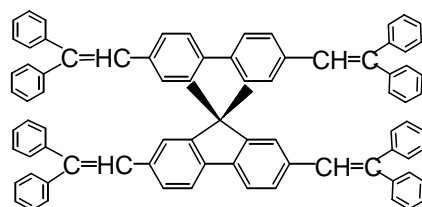
[一重項ドーパント用ホスト材料]



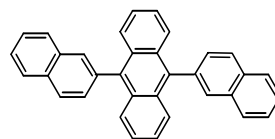
DTVBi



BABT

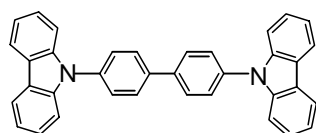


spiro-DPVB

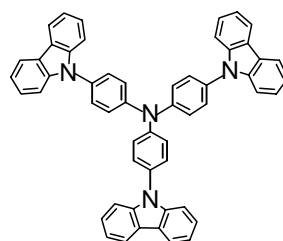


AND

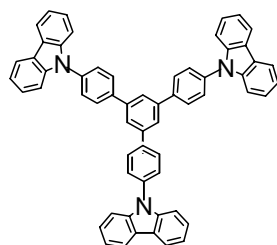
[三重項ドーパント用ホスト材料]



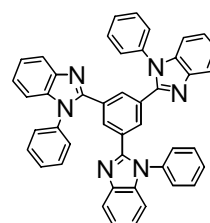
CBP



TCTA



TCTPB



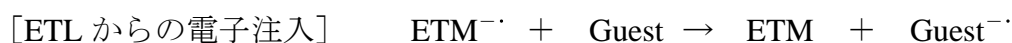
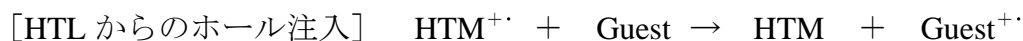
TPBI

図－12 一重項ホスト材料および三重項ホスト材料の分子構造

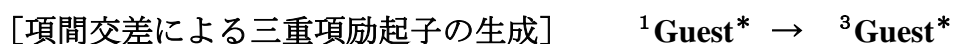
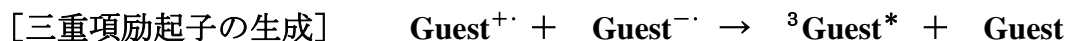
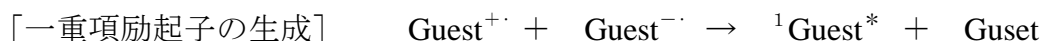
次に、一重項発光EL素子と三重項発光EL素子の発光機構の違いを以下に述べる。
一重項発光の場合は第3節で述べたように、発光層のホスト材料にホールと電子が注入され再結合することによりホスト材料の一重項励起子が生成し、これがゲスト材料にエネルギー移動しゲスト材料の一重項励起子からの蛍光で発光する。

一方、三重項発光の場合はホールと電子がゲスト材料に直接注入（直接励起）され再結合することにより、ゲスト材料の一重項励起子（→項間交差により三重項励起子になる）と三重項励起子が生成し、三重項励起子からの燐光で発光するという過程を経ることが知られている。⁸⁾ この発光過程は、有機分子のエネルギー移動の式で表わすと次のようになる。

① 発光層のゲスト材料（Guest）へのキャリアの注入過程



② キャリアの再結合過程



③ 三重項励起子からの発光および励起子の失活過程

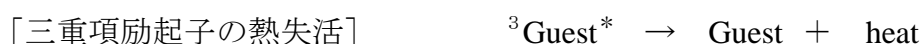
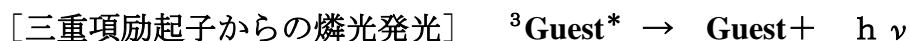


図-13 に一重項および三重項のホスト材料とゲスト材料のエネルギーダイアグラムを示すが、三重項ゲスト材料の直接励起による発光機構では、三重項ゲスト材料の HOMO がホール輸送層の HOMO に近く、かつ三重項ゲスト材料の LUMO が電子輸送層の LUMO に近く、ホールと電子が三重項ゲスト材料に直接入るエネルギーレベルが良い。

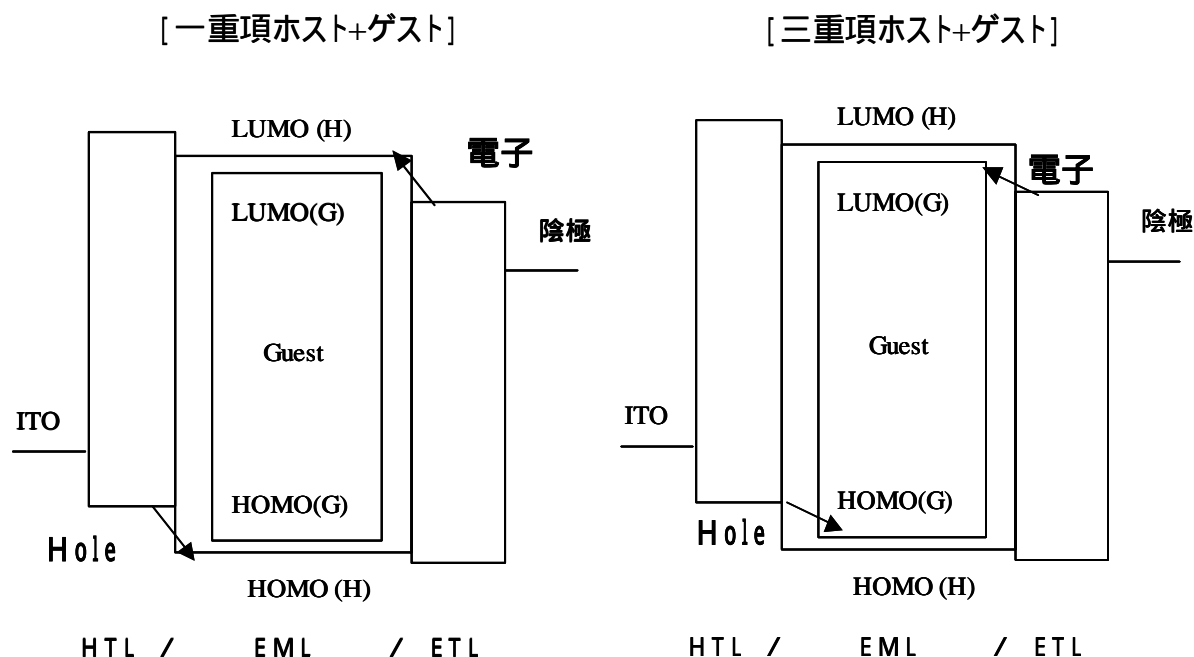


図-13 一重項および三重項のホスト材料とゲスト材料のエネルギーダイアグラム

本論文は著者が検討した有機 EL 材料としての新規な一重項発光材料および一重項青色発光材料用新規ホスト材料の合成とそれらを用いた素子評価をまとめたものである。いずれの材料も有機 EL の根幹をなすものと考えられる。

本論文は第 5 章からなり、第 1 章では、有機 EL の概論および研究の意義と目的について述べ、第 2 章では 1, 2-オキサゾール環を有する発光材料および電子輸送材料、第 3 章では 2, 2'-ビー [1, 3, 4] -チアジアゾール骨格を有する発光材料の合成および EL 素子特性、第 4 章ではポリアリールベンゼン化合物の合成および青色発光ホスト材料としての EL 素子特性、第 5 章でこれらの総括を述べる。

参考文献

- 1) G. Destriau, *J. Chimie Physique*, **33**, 587 (1936).
- 2) A. Bernanose, M. Conte, and P. Vouauzx, *J. Chim. Phys.*, **50**, 64 (1953).
- 3) W. Herfrich and W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.*, **14**, 229 (1965).
- 4) W. Herfrich and W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2902 (1966).
- 5) C. W. Tang and S. A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
- 6) C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, and S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 713 (1988).
- 7) J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay,
R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990).
- 8) M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson,
and S. R. Forrest, *Nature*, **395**, 151 (1998).
- 9) 大森裕、応用物理 70 、**12**, 1419 (2001).
- 10) 中島嘉之、山下大輔、月刊ディスプレイ、**10**, 82 (2002).
- 11) 宮田清蔵監修:“有機EL素子とその工業化最前線”、エヌ・ティー・エス、(1998).
- 12) C. Ganzorig and M. Fujihira, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 3137 (2002).
- 13) 筒井哲夫、応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会第3回講習
会テキスト、31 (1993).
- 14) 佐藤佳晴、機能材料、**21** (7), 27 (2001).
- 15) 岡野幸夫、塩谷望、シャープ技報、43 (2001).

第2章 1, 2-オキサゾール環を有する発光材料および電子輸送材料

第1節 諸言

第1章 第6節で述べたように、有機 EL 素子は次世代フラットパネルディスプレイの新しい技術として注目され、それに用いる有機材料の研究、開発が盛んに行われている。¹⁾ 有機 EL 素子は、発光層に用いる発光材料を変えて R , G , B を発光させるので、色再現性が良い高画質なフルカラーディスプレイを実現するためには、色純度が高くかつ発光効率が高い材料が必要となる。²⁻⁴⁾

第1章 第5節に、発光材料としての要求特性を述べたが、それらの特性を全て満足するような発光材料は極めて少ないのが現状である。図-14 に一般的な一重項発光材料を示す。一重項発光材料は、Alq₃ に代表されるような金属錯体と Ide 102 の様なスチリル系、ペリレンやルブレンの様な縮環系芳香族化合物およびクマリンなどの複素環系発光材料に大別できる。

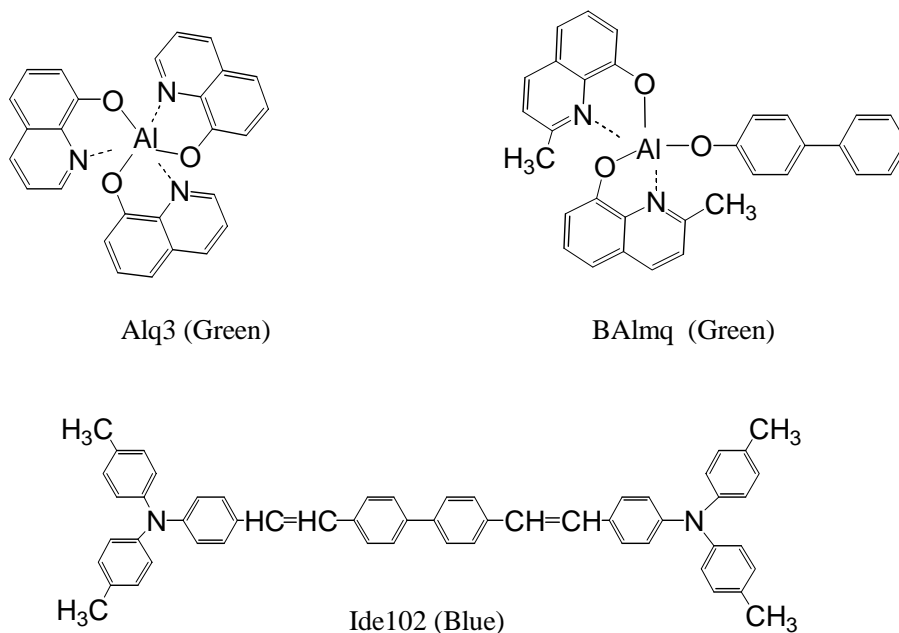
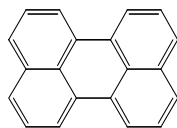
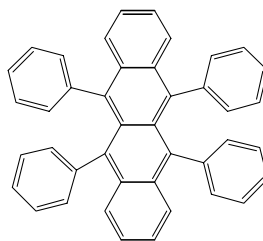


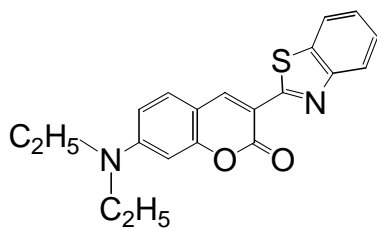
図-14 代表的な一重項発光材料の分子構造と発光色（次項に続く）



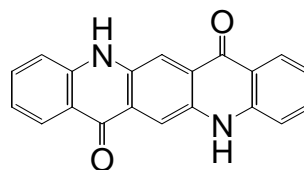
Perylene (Blue)



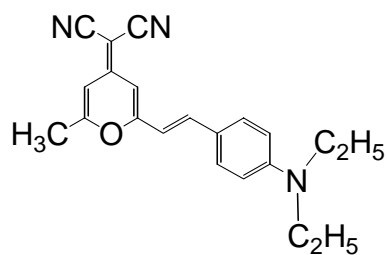
Rubrene (Yellow)



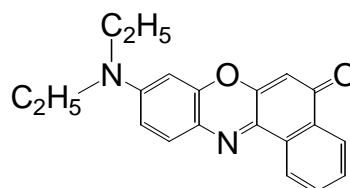
Coumarin6 (Green)



Quinacridone (Green)



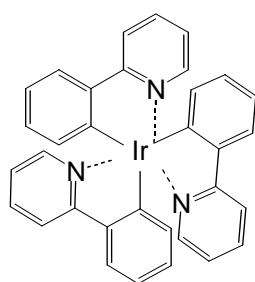
DCM-1 (Red)



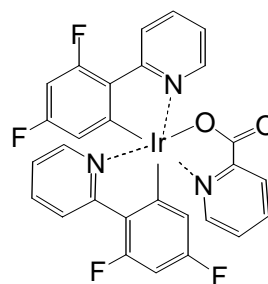
Nile red (Red)

図－14 代表的な一重項発光材料の分子構造と発光色

また近年、図－15 に挙げた様な金属イリジウム錯体を用いた三重項発光材料の研究も精力的に行われている。⁵⁾ 三重項材料は、理論的に一重項材料より発光効率において3倍から4倍の効率ができるといわれているが、熱的な安定性に不安を残している。一重項および三重項発光材料共に更なる改良が必要であることは論を待たない。



Ir PPy (Green)



FIrpic (Blue)

図ー15 金属イリジウム錯体を用いた三重項発光材料の分子構造と発光色

本章では、高発光効率、高色純度を有する一重項発光材料の開発に焦点を絞り、その設計と合成および素子評価を検討した。発光性化合物の基本骨格としては複素環化合物を選択した。すなわち、複素環化合物はヘテロ原子の性質を利用することにより、比較的容易に目的とする化合物の電子アクセプター性やドナー性を予測することが可能である。さらに、複素環化合物は化合物の設計に多様性がでるという意味でも材料として興味ある化合物である。

本章では、複素環化合物として 1, 2-オキサゾール骨格を選択した。類似複素環化合物としては、1, 3-オキサゾール環⁶⁾ や [1, 3, 4]-オキサジアゾール環⁷⁾ を持つ複素環化合物が高い電子アクセプター能や電子輸送能をもつことが知られている。一方、1, 2-オキサゾール化合物を用いた発光材料の報告例は無くその特性に興味を持たれる。さらに、1, 2-オキサゾール環は 1, 3-双極性環状付加反応を用いるとワンステップ且つ高収率で合成でき、分子設計上も優位であると判断した。複素環化合物は EL 素子の発光材料や電子輸送材料として優れた特性を期待できるものである。

発光材料の分子設計を行うにあたっては以下のことを考慮しながら行った。

- ① 第 1 章 第 3 節で述べたように、発光材料の発光波長はそのバンドギャップ (HOMO と LUMO のエネルギー差) により決定される。(図-3)
- ② バンドギャップは、発光材料分子がもつ置換基 (電子ドナー性置換基や電子アクセプター性置換基など) や共役長などに依存して変化する。
- ③ 同一分子内に電子ドナー性置換基と電子アクセプター性置換基を導入すると PL 発光のピーク波長は長波長にシフトし (Push-Pull 効果)、さらにこれらの置換基の電子ドナー性や電子アクセプター性が強くなるほどこの効果は大きくなり PL 発光のピーク波長はより長波長化する。

したがって、本章におけるオキサゾール系発光材料の検討においては上述した置換基効果を考慮しながら研究を進めた。

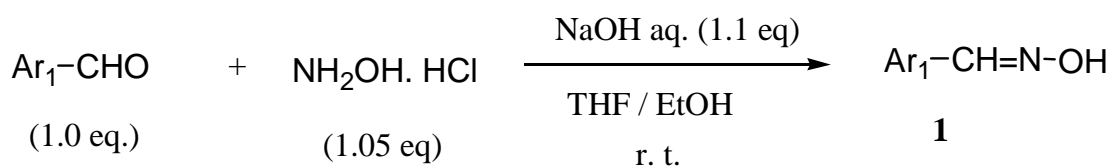
第2節 1, 3-双極性環状付加反応による 1, 2-オキサゾール体の合成

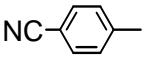
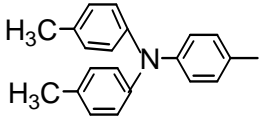
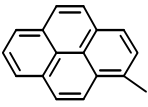
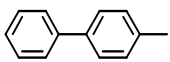
1, 2-オキサゾール化合物は、不飽和炭素化合物とニトリルオキシドとの 1, 3-双極性環状付加反応により比較的簡便に合成できることが知られている。⁸⁻¹⁰⁾

2-1) アリールアルデヒドオキシムの合成

アリールアルデヒド (1.0 eq) の THF、エタノール混合溶液に、5~10 °C で塩化ヒドロキシルアンモニウム (1.05 eq) を添加した後、水酸化ナトリウム (1.1 eq) 水溶液を滴下し、アリールアルデヒドオキシム **1b**、**1c**、**1d**、**1e** を 73 % ~ 85 % 収率で得た。(式-1)

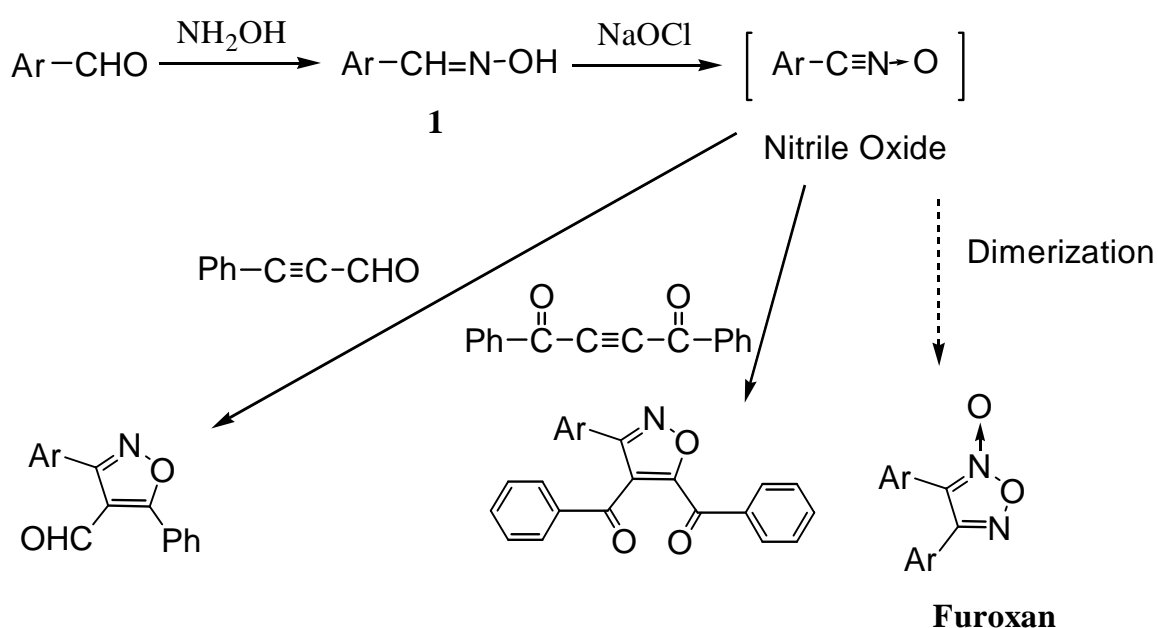
これらのアリールアルデヒドオキシムは、未精製のまま次の 1, 3-双極性環状付加反応に用いた。



	Ar ₁	Yield
1b		78%
1c		83%
1d		73%
1e		85%

式-1 アリールアルデヒドオキシムの合成 (**1b**、**1c**、**1d**、**1e**)

本反応においては親双極子としてフェニルプロパルギルアルデヒドとジベンゾイルアセチレンを選択した。このようなアルデヒドまたはケトン基を有するアセチレン親双極子とアリールニトリルオキシドとの反応では生成するオキサゾール環にカルボニル基が導入され、このカルボニル基を次の反応に適用する事が可能である。本章における出発原料となるオキサゾール体の合成は、式-2 に示すようなスキームに従って行った。

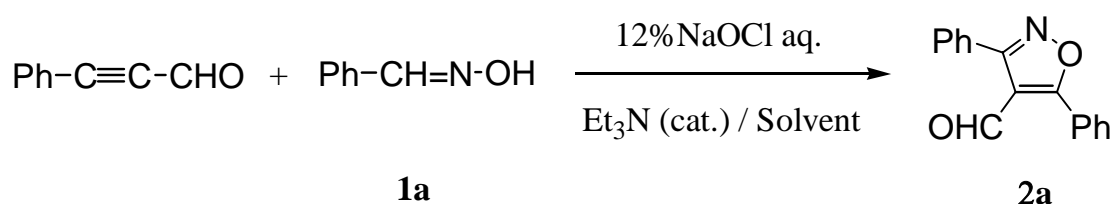


式-2 フェニルプロパルギルアルデヒドまたはジベンゾイルアセチレンとアリールニトリルオキシドとの 1, 3-双極性環状付加反応

2-2) フェニルプロパルギルアルデヒドとアリールニトリルオキシドとの反応

アリールアルデヒドオキシム **1** に酸化剤を作用させ、生成するアリールニトリルオキシドとアセチレン化合物との 1, 3-双極性環状付加反応により 1, 2-オキサゾール体を合成した。この反応の際ニトリルオキサイドの 2 量化が副反応として進行し、式-2 に示したような 2 量体であるフロキサンが副成する。したがって目的とするオキサゾール体の収率を上げるためにはこの副反応を抑制することが必要である。そこで、まずフェニルプロパルギルアルデヒドとベンズアルデヒドオキシム **1a** との 1, 3-双極性環状付加反応の反応条件を検討した。

フェニルプロパルギルアルデヒドとベンズアルデヒドオキシム **1a** (Aldrich 社製) のジクロロメタンまたは THF 溶液に、0 °C で 12 Wt % 次亜塩素酸ナトリウム水溶液 (アンチホルミン) を滴下した後、還流 (溶媒として THF を用いた時は 40 °C で加熱) 攪拌し、4-ホルミル-3, 5-ジフェニル-1, 2-オキサゾール **2a** を合成した。
(式-3)



式-3 フェニルプロパルギルアルデヒドとベンズアルデヒドオキシム **1a** の
1, 3-双極性環状付加反応

この反応において、ベンズアルデヒドオキシム **1a** および次亜塩素酸ナトリウムの添加量、反応溶媒、相関移動触媒の有無、などの反応条件を検討した。表-2 に反応条件および 4-ホルミル-3, 5-ジフェニル-1, 2-オキサゾール **2a** の収率を示す。

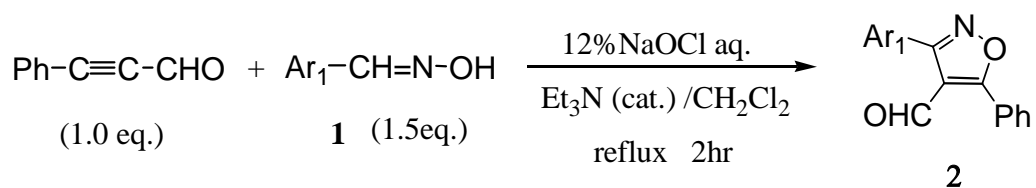
表－2 1, 3－双極性環状付加反応の反応条件と 4－ホルミル－3, 5－ジフェニル－1, 2－オキサゾール **2a** の収率


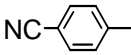
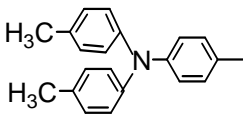
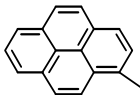
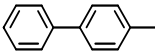
Run	添加量			反応溶媒	Et ₃ Nの有無	2a の収率 ^{*1)}
	フェニルプロパルギルアルデヒド	1a	NaOCt			
1	1.0 eq	1.0 eq	5.6 eq	CH ₂ Cl ₂	-	5%
2	1.0 eq	1.0 eq	5.6 eq	CH ₂ Cl ₂	0.1 ml	16%
3	1.0 eq	1.0 eq	1.8 eq	CH ₂ Cl ₂	0.1 ml	29%
4	1.0 eq	1.0 eq	1.8 eq	THF	-	24%
5	1.0 eq	1.5 eq	1.8 eq	CH ₂ Cl ₂	0.1 ml	51%

* 1) フェニルプロパルギルアルデヒドに対する収率

表－2 の結果から分かるように、4－ホルミル－3, 5－ジフェニル－1, 2－オキサゾール **2a** の収率は反応条件により大きく変わる。特に、ベンズアルデヒドオキシム **1a** の添加量および層間移動触媒の有無は生成する **2a** の収率に大きな影響を与えた。さらに、**1a** の添加量を 1.0 eq (Run 3) から 1.5 eq (Run 5) に増やすと **2a** の収率が 29 % から 51 % に向上した。このことは、本反応が 1, 3－双極性環状付加反応とフェニルニトリルオキシドの 2 量化反応の競争反応であり、ベンズアルデヒドオキシム **1a** の添加量が多い方がフェニルプロパルギルアルデヒドとの 1, 3－双極性環状付加反応に有利であることを示唆している。また、この反応の反応溶媒は THF (Run 4) とジクロロメタン (Run 3) で差はほとんどみられなかった。

したがって、フェニルプロパルギルアルデヒド (1.0 eq) とアリアルアルデヒドオキシム **1a** – **1e** の反応は全て Run 5 の条件を用い、種々の置換基をもつ 4－ホルミル－1, 2－オキサゾール化合物の合成を行った。式－4 に反応スキームとその収率をまとめた。



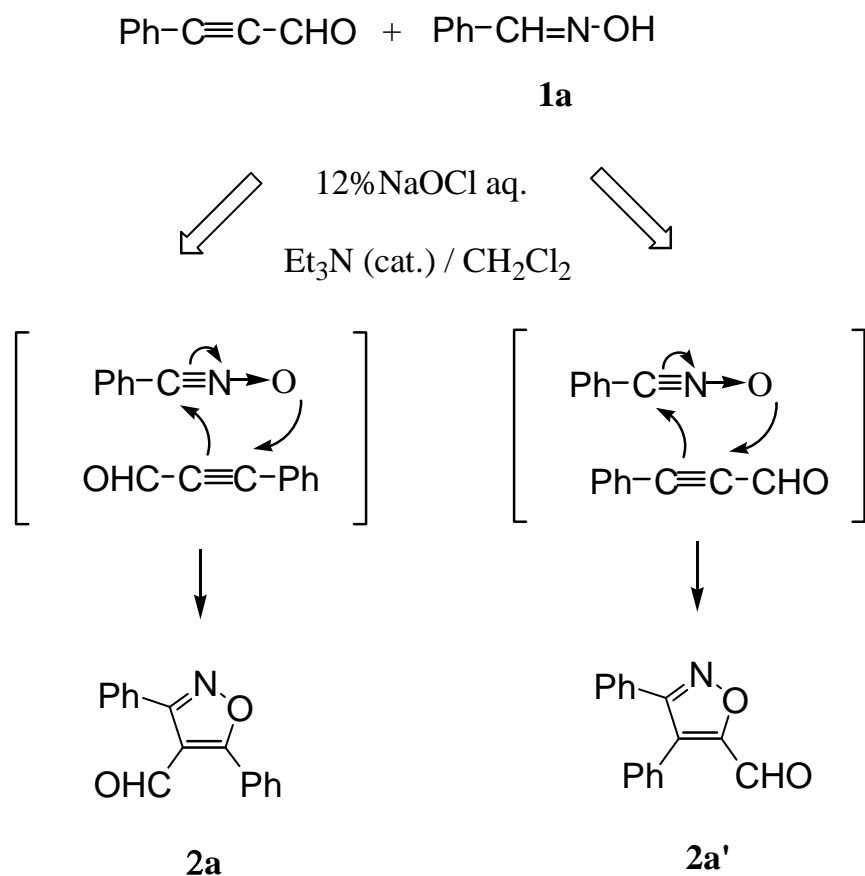
	Ar ₁	Yield
2a		51%
2b		38%
2c		38%
2d		41%
2e		47%

式-4 4-ホルミル-1, 2-オキサゾールの合成 (**2a**、**2b**、**2c**、**2d**、**2e**)

ここで得られた4-ホルミル-1, 2-オキサゾール **2a**、**2b**、**2c**、**2d**、**2e** は、いずれの反応においても単一の生成物のみが得られ、そのレギオ異性体は単離されなかった。このことから、この反応が非常に高いレギオ選択性を有していることが分かる。次に、このレギオ化学を決定した後、次の誘導体合成の出発原料とした。

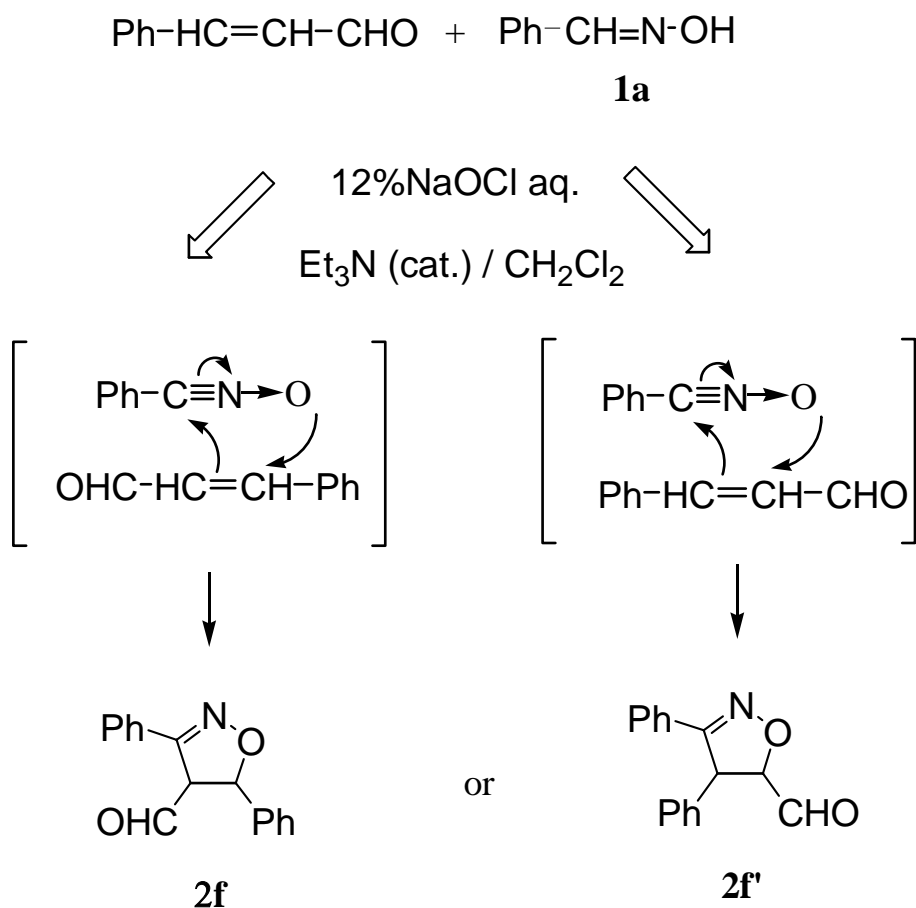
2-3) 1, 2-オキサゾール体のレギオ化学の決定

上述したように、フェニルプロパルギルアルデヒドとベンズアルデヒドオキシム **1a** の 1, 3-双極性環状付加反応は高いレギオ選択性を示した。しかし、そのレギオ異性体には 4-ホルミル-3, 5-ジフェニル-1, 2-オキサゾール **2a** もしくは 5-ホルミル-3, 4-ジフェニル-1, 2-オキサゾール **2a'** の何れかの可能性がある (式-5)。したがってこのレギオを決定するために以下の実験を行った。



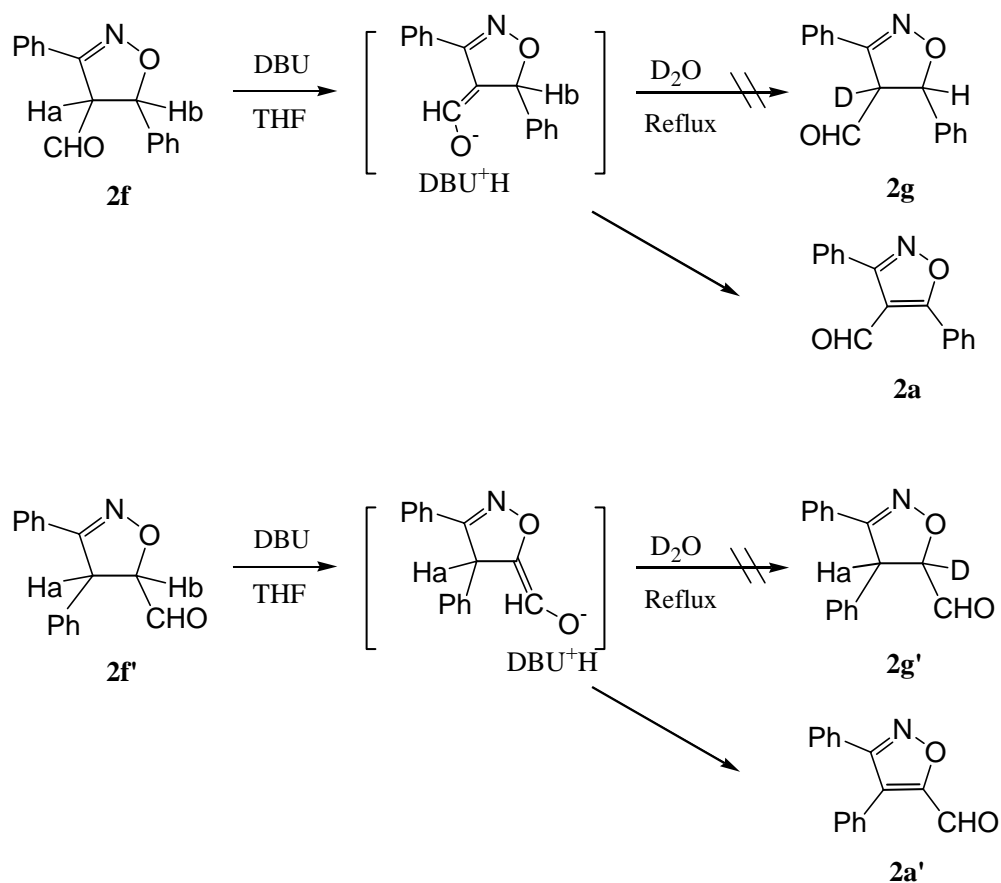
式-5 フェニルプロパルギルアルデヒドとアリアルアルデヒドオキシム **1a** の 1, 3-双極性環状付加反応で生成する可能性がある 2 つのレギオ異性体 (**2a**、**2a'**)

レギオ構造の決定は、シンナムアルデヒドを親双極子として用い、ベンズアルデヒドオキシム **1a** との 1, 3-双極性環状付加反応を表-2 中の Run 5 の反応条件で行った。この反応においても、フェニルプロパルギルアルデヒドを親双極子として用いた場合と同様にレギオ選択的に反応が進行し単一成分のみが得られた。すなわち、得られた生成物は 4-ホルミル-3, 5-ジフェニル-1, 2-オキサゾリン **2f** または 5-ホルミル-3, 4-ジフェニル-1, 2-オキサゾリン **2f'** のどちらか一方であることが推定される。(式-6)



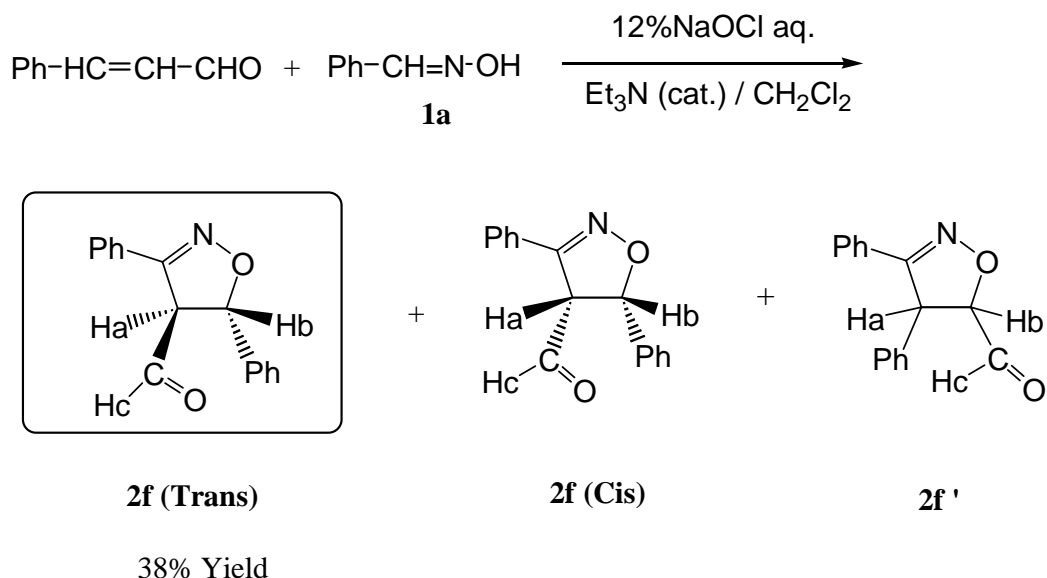
式-6 シンナムアルデヒドとベンズアルデヒドオキシム **1a** の 1, 3-双極性環状付加反応で生成する可能性がある 2 つのレギオ異性体 (**2f**、**2f'**)

まず、この反応で得られた生成物が **2f** または **2f'** のいずれのレギオ構造をとっているかを決定するために、ホルミル基の α 位の水素原子 (**2f** の場合は Ha、**2f'** の場合は Hb) を重水素に置換し、 ^1H NMR により同定することを試みた。すなわち、窒素雰囲気下 **2f** または **2f'** (1.0 eq) の THF 溶液に、室温で DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0] undec-7-ene) (1.2 eq) を作用させた後、重水 (1.8 eq) を滴下し、1 時間加熱還流した。(式-7) ところが、目的とする D 置換体は得られず、エノラートイオンからの β 脱離によりオキサゾール体へと芳香族化したため、レギオ化学の決定はできなかった。



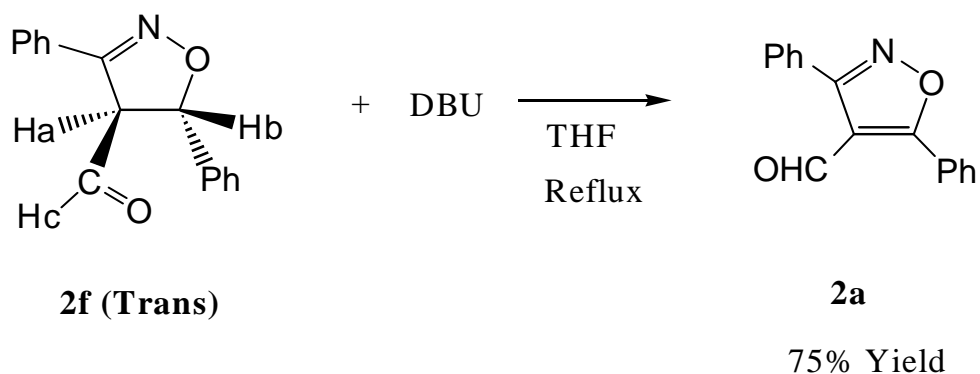
式-7 **2f** または **2f'** の重水素置換反応

そこで、この反応で得られた生成物のレギオ構造は、最終的に ^1H NMR により決定した。**2f** (**2f'**) の 1, 2-オキサゾリン環の 4 位の **Ha**、5 位の **Hb** およびアルデヒドプロトン **Hc** のカップリング定数により決定した。(式-8) すなわち、1, 2-オキサゾリン環の **Ha** と **Hb** はそれぞれ $\delta = 4.51$ ppm と $\delta = 6.09$ ppm に観測されることから、**Hb** はオキサゾリン環の 5 位であると推定した。またアルデヒドプロトン **Hc** は $\delta = 9.83$ ppm に観測された。さらに、**Ha**、**Hb**、**Hc** のカップリング定数が、それぞれ **Ha** が dd, 1H, $J=5.8$ Hz and 2.8 Hz、**Hb** が d, 1H, $J=5.8$ Hz、アルデヒドプロトン **Hc** が d, 1H, $J=2.8$ Hz であることより、**Ha** と **Hc** がカップリング ($J=2.8$ Hz) していることがわかり、ホルミル基が 1, 2-オキサゾリン環の 4 位に置換されていることが明らかになった。したがって、この 1, 3-双極性環状付加反応により得られる生成物のレギオ構造は、4-ホルミル-3, 5-ジフェニル-1, 2-オキサゾリン **2f** であると決定した。また、1, 2-オキサゾリン環の立体化学については、**Ha** と **Hb** のカップリング定数 ($J=5.8$ Hz) から、トランス体 **2f** (**Trans**) であると推定した。以上のことから、本反応はレギオ選択的かつ立体選択的に反応が進行していることが明らかである。



式-8 4-ホルミル-3, 5-ジフェニル-1, 2-オキサゾリン **2f** の水素原子 (**Ha**、**Hb**、**Hc**) とシスおよびトランス異性体

さらに、**2f (trans)** (1.0 eq) の THF 溶液に、DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0] undec-7-ene) (1.2 eq) を作用させ 1 時間加熱還流することにより、**2f (trans)** の 1, 2-オキサゾリン環が芳香族化した 4-ホルミル-3, 5-ジフェニル-1, 2-オキサゾール **2a** が 75%収率で得られた。(式-9)



式-9 **2f (trans)**の芳香族化による **2a** の合成

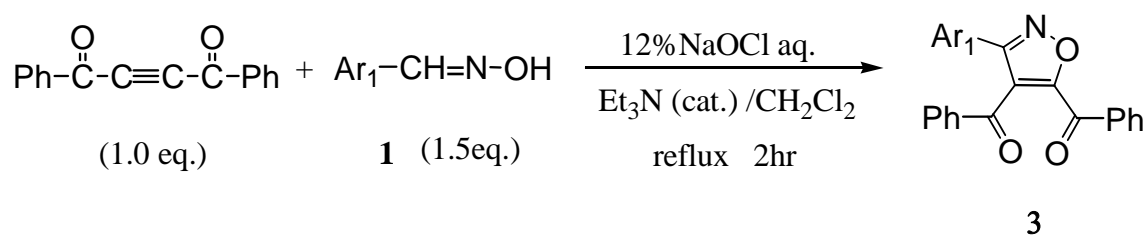
上述したように、**2f** から **2a** への誘導により、フェニルプロパルギルアルデヒドとベンズアルデヒドオキシム **1a** の 1, 3-双極性環状付加反応により得られる生成物が、4-ホルミル-3, 5-ジフェニル-1, 2-オキサゾール **2a** であることを確定した。


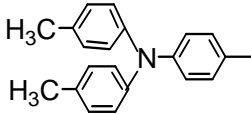
2-4) 1, 2-ジベンゾイルアセチレンとアリールニトリルオキシドとの反応

1, 2-ジベンゾイルアセチレンとアリールニトリルオキシドとの 1, 3-双極性環状付加反応を表-2 中の Run 5 の反応条件で行った。

1, 2-ジベンゾイルアセチレン (1.0 eq) とアリールアルデヒドオキシム **1** (1.05 eq) のジクロロメタン溶液に、0 °C でトリエチルアミンを触媒量添加し、次いで 12 Wt % 次亜塩素酸ナトリウム (1.8 eq) 水溶液を滴下した後、還流攪拌し、4, 5-ジベンゾイル-1, 2-オキサゾール **3a**、**3c** をそれぞれ 91 %、87 % 収率で得た。(式-10)

4, 5-ジベンゾイル-1, 2-オキサゾール **3a**、**3c** は次の誘導体合成の出発原料とした。



	Ar ₁	Yield
3a		91%
3c		87%

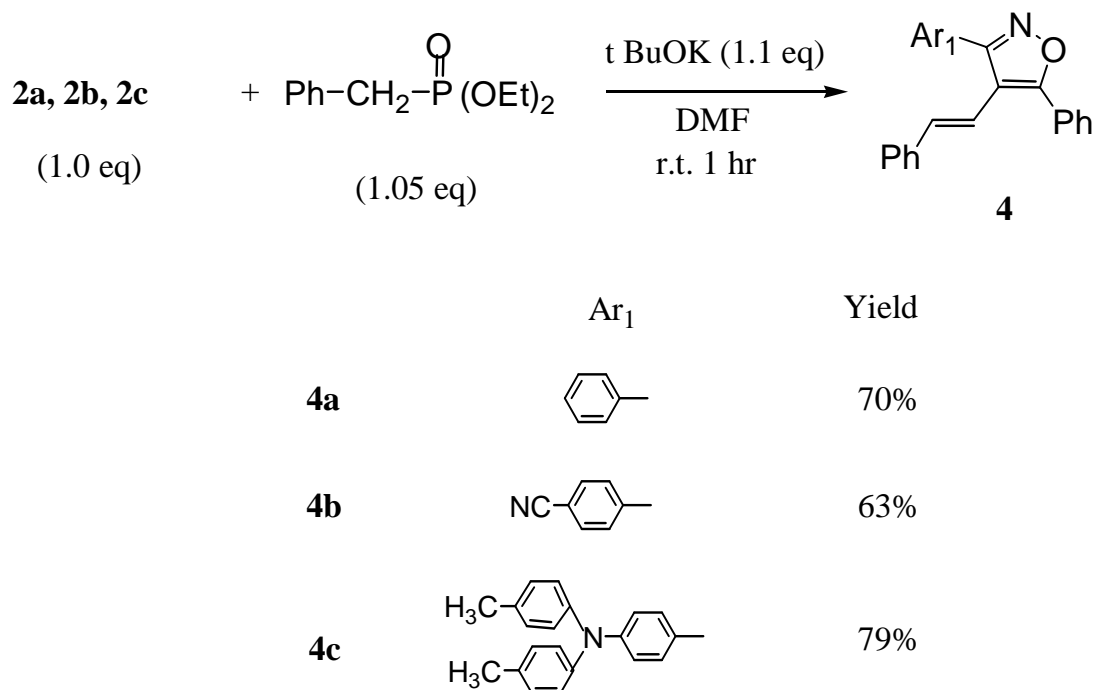
式-10 4, 5-ジベンゾイル-1, 2-オキサゾールの合成 (**3a**、**3c**)

第3節 1, 2-オキサゾール体からの誘導体の合成

本節では出発原料である 1, 2-オキサゾール体 **2** および **3** からの誘導体の合成を検討した。オキサゾール体 **2** の Wittig-Horner 反応により 4-スチリル-1, 2-オキサゾール **4**、Knoevenagel 縮合反応により 4-ジシアノエチル-1, 2-オキサゾール **5**、Wittig-Horner 反応によりビス-1, 2-オキサゾール **6** を合成した。また、4, 5-ジベンゾイル-1, 2-オキサゾール **3** から、ヒドラジンの環化付加反応によりイソオキサゾロピリダジン **7** を合成した。

3-1) 4-スチリル-1, 2-オキサゾール化合物の合成

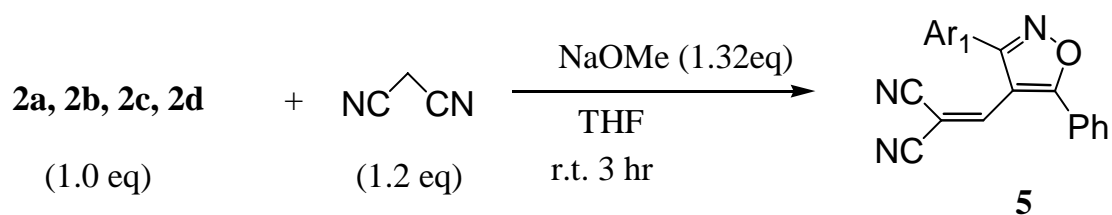
4-ホルミル-1, 2-オキサゾール **2a**、**2b**、**2c** (1.0 eq) とジエチルベンジルフオスホネート (1.05 eq) の DMF 溶液に、窒素雰囲気下、5 °C で カリウム *t*-ブトキシド (1.1 eq) を添加した後室温で攪拌し、4-スチリル-1, 2-オキサゾール **4a**、**4b**、**4c** を 63 %~79 % 収率で得た。(式-11)



式-11 4-スチリル-1, 2-オキサゾールの合成 (**4a**、**4b**、**4c**)

3-2) 4-ジシアノエテニル-1, 2-オキサゾール化合物の合成

ナトリウムメトキシド (1.32 eq) の THF 分散液に、窒素雰囲気下 5 °C で、マロノニトリル (1.2 eq) の THF 溶液を滴下し、次いで 4-ホルミル-1, 2-オキサゾール **2a**、**2b**、**2c**、**2d** (1.0 eq) の THF 溶液を滴下した後、室温で攪拌し、1, 2-オキサゾール **5a**、**5b**、**5c**、**5d** を 20 % ~ 30 % 収率で得た。(式-12)



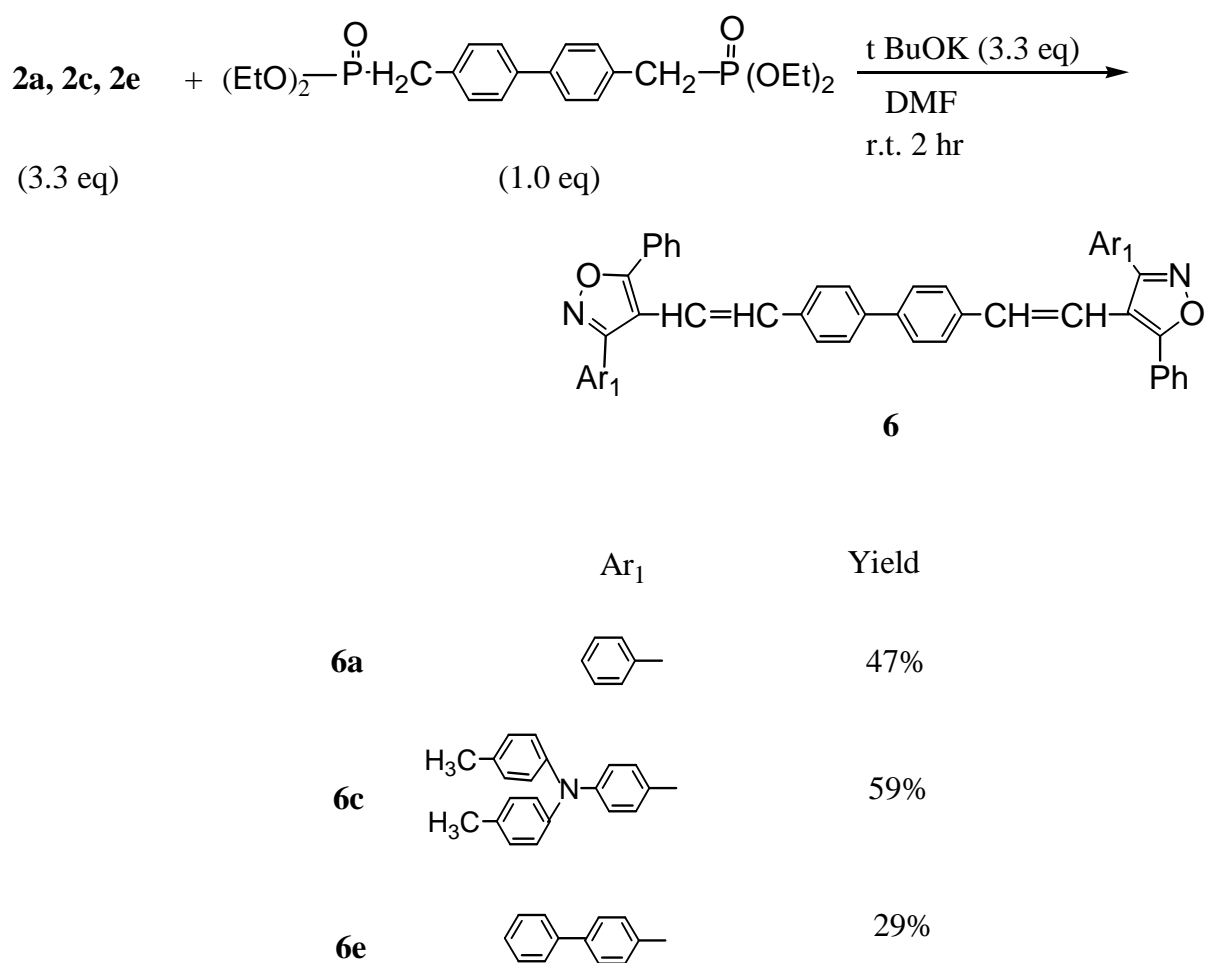
	Ar ₁	Yield
5a		20%
5b		22%
5c		30%
5d		27%

式-12 4-ジシアノエテニル-1, 2-オキサゾールの合成 (**5a**、**5b**、**5c**、**5d**)

3-3) ビス-1, 2-オキサゾール化合物の合成

4-ホルミル-1, 2-オキサゾール **2a**、**2c**、**2e** (3.3 eq) とビス-Wittig 試薬
[4'-(Diethoxy-phosphorylmethyl)-biphenyl-4-ylmethyl]-phosphoric acid diethyl ester

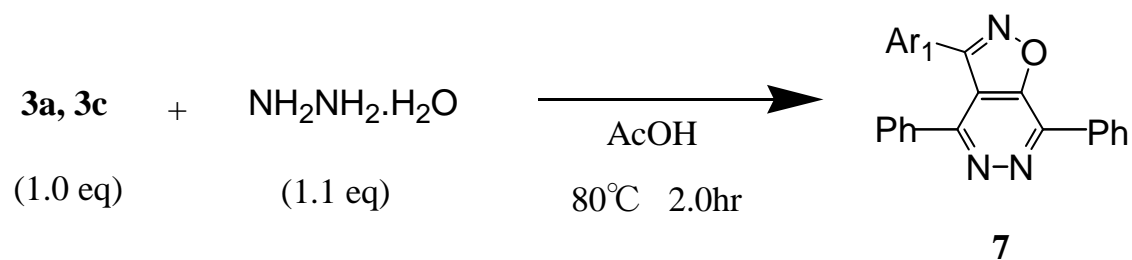
(1.0 eq) の DMF 溶液に、窒素雰囲気下、5 °C でカリウム *t*-ブトキシド (3.3 eq) を添加した後室温で攪拌し、ビス-1, 2-オキサゾール **6a**、**6c**、**6e** を 29 % ~ 59 % 収率で得た。(式-13)


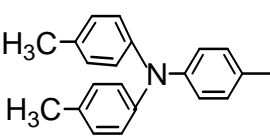


式-13 ビス-1, 2-オキサゾールの合成 (**6a**、**6c**、**6e**)

3-4) イソオキサゾロピリダジン化合物の合成

4, 5-ジベンゾイル-1, 2-オキサゾール化合物 **3a**、**3c** (1.0 eq) の酢酸溶液に、ヒドラジン 1 水和物 (1.1 eq) を添加した後、80 °C で攪拌し、イソオキサゾロピリダジン **7a**、**7c** をそれぞれ 71 %、20 % 収率で得た。(式-14)



	Ar ₁	Yield
7a		71%
7c		20%

式-14 イソオキサゾロピリダジンの合成 (**7a**、**7c**)

第4節 1, 2-オキサゾール化合物の物性

1, 2-オキサゾール化合物 (**4**、**5**、**6**、**7**) のガラス転移点／融点 (T_g/T_m)、酸化電位 (E_{ox})、還元電位 (E_{red})、溶液の UV 吸収ピーク、固体 (結晶) および溶液の PL 発光ピーク、溶液の PL 発光相対強度 (Intensity) を表-3 に示す。

表-3 1, 2-オキサゾール化合物 (**4**、**5**、**6**、**7**) の物性

1,2-Oxazoles	T_g / T_m () by DSC	E_{ox} / E_{red} (V)	UV abs. Peak (nm) in $CHCl_3$	PL		
		by CV		Peak (nm) Solid	Peak (nm) in $CHCl_3$ ^{*3)}	Intensity ^{*4)} in $CHCl_3$
		Ag/Ag ⁺ in CH_2Cl_2 ^{*2)}				
4a	N.d. ^{*1)} / 160	1.45 / -2.45	300	440	380	0.56
4b	N.d. / 144	1.50 / -2.27	305	440	410	0.07
4c	60 / 155	0.75 / -2.44	305	430	445	0.82
5a	N.d. / 195	N.d. / -1.44	335	480	420	0.04
5b	N.d. / 193	N.d. / -1.39	330	Weak	420	0.02
5c	N.d. / 178	0.78 / -1.44	340	650	460	0.04
5d	N.d. / 168	1.44 / -1.41	345	Weak	580	0.07
6a	136 / 250	1.19 / -2.38	350	430	430	3.37
6c	151 / 263	0.73 / -2.42	340	450	470	0.33
6e	160 / 263	1.16 / -2.40	350	430	430	6.58
7a	N.d. / 199	1.48 / -1.91	315	Weak	390	0.02
7c	N.d. / 243	0.77 / -1.94	315	480	470	0.03

* 1) Not detected.

* 2) 0.1M solution of n-Bu₄NClO₄

* 3) 1×10^{-5} M solution

* 4) Based on Alq₃ (=1.00)

4-1) ガラス転移点／融点 (T_g/T_m)

T_g は、アモルファス状態の耐熱性を表し、アモルファス膜の安定性の指標となるものであり、100 °C以上が好ましい。 T_m は、融解温度と融解後の分解の有無を調べるために測定する。真空蒸着時の有機物の加熱温度は、真空度が 1×10^{-4} Pa で 250 °C～450 °Cである。

4-スチリル-1, 2-オキサゾール **4a**、**4b**、**4c** の T_m は 144 °C～160 °Cで、 T_g は **4c** が 60 °Cで、**4a** および **4b** は測定されなかった。4-ジシアノエチル-1, 2-オキサゾール **5a**、**5b**、**5c**、**5d** の T_m は、168 °C～195 °Cで、4-スチリル-1, 2-オキサゾール **4a**、**4b**、**4c** よりも高かったが、 T_g はすべてのものが測定されなかった。ビス-1,2-オキサゾール **6a**、**6c**、**6e** の T_m は、それぞれ 250 °C、263 °C、263 °Cと高く、 T_g もそれぞれ 136 °C、151 °C、160 °Cと高い値を示した。イソオキサゾロピリダジン **7a**、**7c** の T_m は、それぞれ 199 °C、243 °Cで、 T_g は測定されなかった。

ビス-1, 2-オキサゾール **6a**、**6c**、**6e** は T_m 、 T_g とともに高い値を示したが、4-スチリル-1, 2-オキサゾール **4**、4-ジシアノエチル-1, 2-オキサゾール **5** およびイソオキサゾロピリダジン **7** は、 T_m が低くほとんどのものの T_g が測定されなかったが、この理由として分子量が小さいことが挙げられる。

4-2) 酸化電位 (E_{ox}) および還元電位 (E_{red})

E_{ox} および E_{red} は、溶液状態で測定され、アモルファス状態で測定される HOMO および LUMO と測定形態は異なるが、これらは相対的な相関がとれる。すなわち、 E_{ox} は HOMO と相関がとれ、 E_{ox} が大きいと HOMO が大きく、 E_{ox} が小さいと HOMO は小さくなる。また、 E_{red} は LUMO と相関がとれ、 $|E_{red}|$ が大きいと LUMO が小さく、 $|E_{red}|$ が小さいと LUMO は大きくなる。(図-16) したがって、 E_{ox} および E_{red} により、化合物の HOMO および LUMO の相対的な大小関係が予測できる。

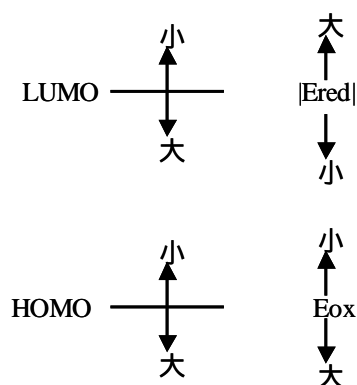


図-16 Eox および Ered と HOMO および LUMO の相対関係

4-スチリル-1, 2-オキサゾール **4a**、**4b**、**4c** と強い電子アクセプター性を有する 4-ジシアノエテニル-1, 2-オキサゾール **5a**、**5b**、**5c**、**5d** の Eox および Ered の比較を述べる。

Eox は、**4a**、**4b** がそれぞれ 1.45 V、1.50 V であったのに対し、**5a**、**5b** は 1.5 V 以上（測定可能範囲外）と大きい値を示した。1, 2-オキサゾール環の 3 位に電子ドナー性置換基である 4-（ジ-p-トリルアミノ）フェニル基が置換された **4c** と **5c** の Eox は、それぞれ 0.75 V、0.78 V となり 1, 2-オキサゾール環に電子ドナー性置換基が置換されていないものと比べ小さい値を示した。これらは、4-（ジ-p-トリルアミノ）フェニル基がもつ電子ドナー性の効果によるものである。

一方、Ered は 4-スチリル-1, 2-オキサゾール **4a**、**4b**、**4c** が、-2.27 V ～ -2.45 V であったのに対し、4-ジシアノエテニル-1, 2-オキサゾール **5a**、**5b**、**5c**、**5d** は、-1.39 V ～ -1.44 V と大幅に小さい値を示した。これらは、ジシアノエテニル基の電子吸引性の効果によるものである。

また、**4c** と **5c** の比較では、Eox はそれぞれ 0.75 V、0.78 V とほぼ同じであり、**5c** は **4c** よりも Ered が 1.00V 小さいので、Push-Pull 効果は、**5c** のほうが **4c** よりも強くなる。したがって、**5c** の PL 発光ピークが **4c** の PL 発光ピークよりも長波長にシフトすると予測できる。

ビス-1, 2-オキサゾール **6a**、**6c**、**6e** の E_{ox} は、それぞれ 1.19V、0.73 V、1.16 V で、 E_{red} は、 -2.38 V ~ -2.42 V を示した。分子内に 1, 2-オキサゾール環を 2 つ有するビス-1, 2-オキサゾール **6a**、**6c** と、1, 2-オキサゾール環を 1 つ有する 4-スチリル-1, 2-オキサゾール **4a**、**4c** を比較すると、 E_{ox} は、**6a**、**6c** がそれぞれ 1.19 V、0.73 V であったのに対し、**4a**、**4c** がそれぞれ、1.45 V、0.75 V あり、ビス-1, 2-オキサゾール **6a**、**6c** のほうが若干小さい値を示した。 E_{red} は、**6a**、**6c** がそれぞれ -2.38 V、 -2.42 V であったのに対し、**4a**、**4c** がそれぞれ -2.45 V、 -2.44 V であり大きな差はみられなかった。

イソオキサゾロピリダジン **7a**、**7c** の E_{ox} は、それぞれ 1.48 V、0.77 V で、 E_{red} は、それぞれ -1.91 V、 -1.94 V の値を示した。

4-3) UV 吸収および PL 発光特性

UV 吸収ピークはクロロホルム溶液 (1×10^{-5} mol/l) で測定を行った。4-スチリル-1, 2-オキサゾール **4a**、**4b**、**4c** の UV 吸収ピークは、300 nm \sim 305 nm であったのに対し、4-ジシアノエチル-1, 2-オキサゾール **5a**、**5b**、**5c**、**5d** の UV 吸収ピークは、330 nm \sim 345 nm で 30 nm \sim 40 nm 長波長にシフトした。ビス-1, 2-オキサゾール **6a**、**6c**、**6e** の UV 吸収ピークは 340 nm \sim 350 nm で、イソオキサゾロピリダジン **7a**、**7c** の UV 吸収ピークは共に 315 nm であった。

次に、固体（結晶）の PL 発光ピークについて述べる。

4-スチリル-1, 2-オキサゾール **4a**、**4b**、**4c** の固体の PL 発光ピークは、それぞれ 440 nm、440 nm、430 nm であったのに対し、強い電子アクセプター性基を有する 4-ジシアノエチル-1, 2-オキサゾール **5a**、**5c** の固体の PL 発光ピークは (**5b**、**5d** は PL 発光強度が弱く PL 発光ピークを検出できなかった)、**5a** が 480 nm、**5c** が 650 nm であった。**4a**、**4c** と **5a**、**5c** の PL 発光ピークの差を比較すると、1, 2-オキサゾール環の 3 位にフェニル基が置換された **4a** と **5a** の差が 40 nm であったのに対し、1, 2-オキサゾール環の 3 位に電子ドナー性置換基である 4-(ジ-*p*-トリルアミノ) フェニル基が置換された **4c** と **5c** の差は、220 nm

となり顕著な長波長シフトを示した。これらは、電子ドナー性基と電子アクセプター性基の両方が置換された **5c** のほうが電子ドナー性基のみが置換された **4c** よりも、Push-Pull 効果が強いことを示唆している。

また、ビス-1, 2-オキサゾール **6a**、**6c**、**6e** の固体の PL 発光ピークは、430 nm～450 nm で、イソオキサゾロピリダジン **7c** の固体の PL 発光ピークは (**7a** は PL 発光強度が弱く PL 発光ピークを検出できなかった) 480 nm であった。

次に、クロロホルム溶液 ($1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$) の PL 発光ピークについて述べる。希薄溶液の PL 発光特性は、発光層のゲスト材料としての EL 発光に近い特性であると考えられる。

固体 (結晶) で Push-Pull 効果の顕著な差があった、4-スチリル-1, 2-オキサゾール **4c** と 4-ジシアノエチル-1, 2-オキサゾール **5c** のクロロホルム溶液の PL 発光ピークは、**4c** と **5c** の PL 発光ピークの差 (**4c** から **5c** の長波長へのシフト分) は、固体では 220 nm と大きい値を示したが、クロロホルム溶液では 15 nm となり、**4c** と **5c** の PL 発光ピークの差が著しく小さくなった。

固体状態と希薄溶液の PL 発光特性 (PL 発光ピークおよび PL 発光強度) は、次のような違いがあることが一般的に知られている。

固体状態では、分子間の相互作用によってエキサイマーやエキサイプレックスなどの励起会合体 (励起状態の分子と基底状態の分子が会合した錯体) を形成しやすい。この励起会合体からの PL 発光は、励起会合体を形成していない場合と比べ、PL 発光ピークが長波長へシフトし、PL 発光効率が低下する。この分子間の相互作用とは、電子ドナー性置換基や電子アクセプター性置換基などによる分子内の電子分布の偏り、分子の平面性、分子内の極性基などにより生じる分子間の相互作用を意味する。

一方、希薄溶液の PL 発光特性は溶媒による影響はあるが、固体状態の場合と比べ分子間の相互作用が弱いので、より単分子に近い特性が反映される。また、溶液の濃度が高くなる程、励起会合体を形成しやすくなり、固体状態の PL 発光特性に近づく。

上述したように、電子ドナー性基と電子アクセプター性基の両方が置換された **5c** は、電子ドナー性基のみが置換された **4c** と比べ、固体状態では分子間の相互作用が強いので PL 発光ピークの長波長シフトが大きい、希薄溶液状態では分子間の相互作用が弱いので PL 発光ピークの長波長シフトが小さくなっていると考えられる。

次に、クロロホルム溶液 ($1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$) での PL 発光相対強度 (Intensity) について述べる。

PL 発光相対強度は、 Alq_3 (DMF 溶液の蛍光の絶対量子収率が、11.6%¹¹⁾) に対する相対強度を求めた。すなわち、PL 発光スペクトルの強度 (面積) を励起波長の UV 吸収 (abs.) で補正し Alq_3 (=1.00) に対する相対強度を算出した。

$$[\text{PL Intensity}] = (\text{S sample} / \text{S Alq}_3) \times (\text{Abs. Alq}_3 / \text{Abs. Sample})$$

S sample : サンプルの PL 発光スペクトルの面積、

S Alq_3 : Alq_3 の PL 発光スペクトルの面積

Abs. Sample : サンプルの PL 励起波長の UV abs.

Abs. Alq_3 : Alq_3 の PL 励起波長の UV abs.

4-スチリル-1, 2-オキサゾール **4a**、**4b**、**4c** の PL 発光相対強度は、それぞれ 0.56、0.07、0.82 の値を示した。

4-ジシアノエテニル-1, 2-オキサゾール **5a**、**5b**、**5c**、**5d** の PL 発光相対強度は、それぞれ 0.04、0.02、0.04、0.07 ですべてが低い値を示した。これらの **5a**、**5b**、**5c**、**5d** の PL 発光相対強度が低かった理由としてジシアノエテニル基自体が PL 発光を阻害しているものと考えられる。

ビス-1, 2-オキサゾール **6a**、**6c**、**6e** の PL 発光相対強度は、それぞれ 3.37、0.33、6.58 であり **6a** と **6e** が高い値を示した。

さらに、クロロホルム溶液で PL 発光相対強度が比較的高かった **4c**、**6a**、**6e** のフィルム (膜厚 500 Å) での PL 発光ピークおよび PL 発光相対強度 (Based on Alq_3) を測定し、クロロホルム溶液での PL 発光特性と比較した。(表-4)

4-スチリル-1, 2-オキサゾール **4c** の PL 発光ピークは、クロロホルム溶液では 445 nm で、フィルムでは 540 nm となり 95 nm 長波長にシフトし、PL 発光相対強度はクロロホルム溶液では 0.82 であったのに対し、フィルムでは 0.01 となり著しく低下した。

また、ビス-1, 2-オキサゾール化合物 **6a** 、 **6e** の PL 発光ピークは、クロロホルム溶液では両方共に 430 nm で、フィルムではそれぞれ 525 nm , 540 nm となり約 100 nm 長波長にシフトし、PL 発光相対強度はクロロホルム溶液ではそれぞれ 3.37 、 6.58 であったのに対し、フィルムではそれぞれ 0.01 、 0.03 となり、4-スチリル-1, 2-オキサゾール **4c** の場合と同様に著しく低下した。

これらの理由としては、上述した固体状態と希薄溶液の PL 発光特性（PL 発光ピークおよび PL 発光強度）の違いが挙げられる。つまりフィルム（固体状態）では、分子間の相互作用によって、PL 発光ピークの長波長へのシフトおよび濃度消光による PL 発光強度の低下が起こっていると考えられる。また、これらの固体状態と希薄溶液の PL 発光特性（PL 発光ピークおよび PL 発光強度）の大きな違いは、
1, 2-オキサゾール環に起因していると考えられる。

表-4 1, 2-オキサゾール化合物 (**4c** 、 **6a** 、 **6e**) のフィルムの PL 発光特性

1,2-Oxazoles	CHCl ₃ Soln.	(1*10 ⁻⁵ mol/l)	Film	(500A /Glass)
	PL peak (nm)	PL intensity Based on Alq ₃	PL peak (nm)	PL intensity Based on Alq ₃
4c	445	0.82	540	0.01
6a	430	3.37	525	0.01
6e	430	6.58	540	0.03

第5節 1, 2-オキサゾール化合物の EL 素子特性

第4節で述べたように、4-スチリル-1, 2-オキサゾール **4c**、ビス-1, 2-オキサゾール **6a** およびビス-1, 2-オキサゾール **6e** は、クロロホルム溶液中で高い PL 相対強度を示した。これらの PL 発光ピークは、それぞれ 445 nm、430 nm および 430 nm であり何れも青色発光材料としての発光波長に比較的対応している。本節では、この中で最も青色の発光ピークに適合している **4c** を選択し青色のゲスト材料としての EL 素子評価を行った。

また、電子輸送材料としての適性をみるために、 T_g が 136 °C~160 °C と高く、薄膜としての安定性が期待できるビス-1, 2-オキサゾール **6** の中から、 $|E_{red}|$ が僅かではあるが小さい **6a** を選択し、電子輸送層として EL 素子特性を評価した。

5-1) ゲスト材料としての EL 素子特性

3層構成 (ITO/HTL/EML/ETL/陰極) の EL 素子を以下に述べる方法で作成した。

ガラス/ITO 基板上に、DFLDPBi^{1,2)} の 0.5 Wt % トルエン溶液をスピンコート法で塗布し 110 Å のホール輸送層を形成した。ホール輸送材料として用いた DFLDPBi は、 T_g が 121 °C で、一般的に使われているホール輸送材料の TPD

($T_g=57$ °C) や α -NPD ($T_g=101$ °C) より耐熱性が高いホール輸送材料である。

図-17 に、DFLDPBi、TPD および α -NPD の分子構造を示す。

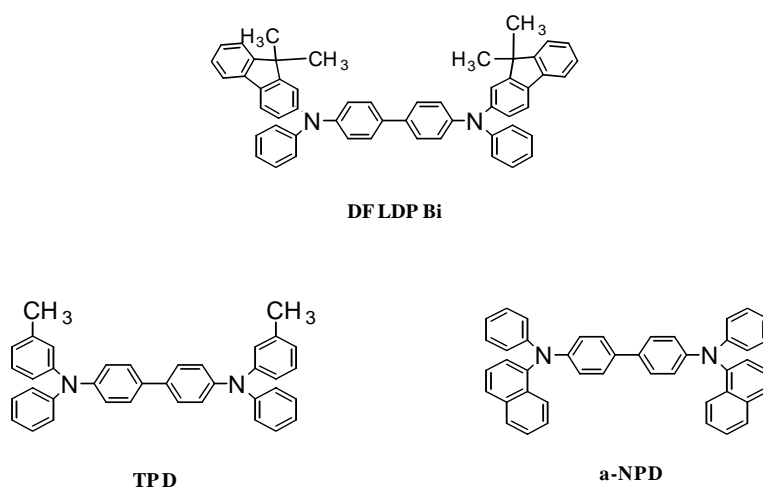


図-17 DFLDPBi、TPD および α -NPD の分子構造

この上にホスト材料として **CBP** およびゲスト材料として 4-スチリル-1, 2-オキサゾール **4c** (2.5 Wt % vs ホスト材料) を共蒸着し 200 Å の発光層を形成し、さらに電子輸送層として **OXD-7** を 400 Å 真空蒸着した。この上に、電子注入電極としてアルミニウムリチウム (リチウム濃度 1 原子%) を 120 Å、さらに陰極としてアルミニウムを 1500 Å 真空蒸着した。(真空蒸着の条件は第 8 節 実験に記載)

さらに、窒素雰囲気中で吸水剤として酸化カルシウムを封入した保護用カバーガラスをかぶせ、アクリル樹脂系接着材で封止した。図-18 に EL 素子の全体の構成を示す。

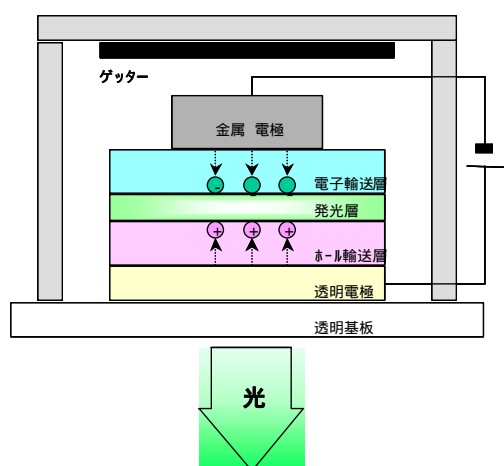
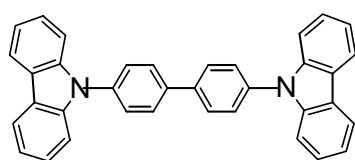
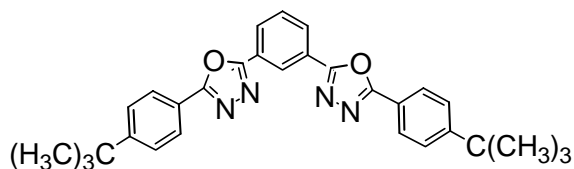


図-18 EL 素子全体の構成

また、図-19 にこの EL 素子に用いた有機材料の分子構造を示す。



CBP



OXD-7

図-19 有機材料の分子構造

この EL 素子に、ITO 電極を陽極、アルミニウム電極を陰極にして直流電圧を印加し、EL 素子特性を評価した。

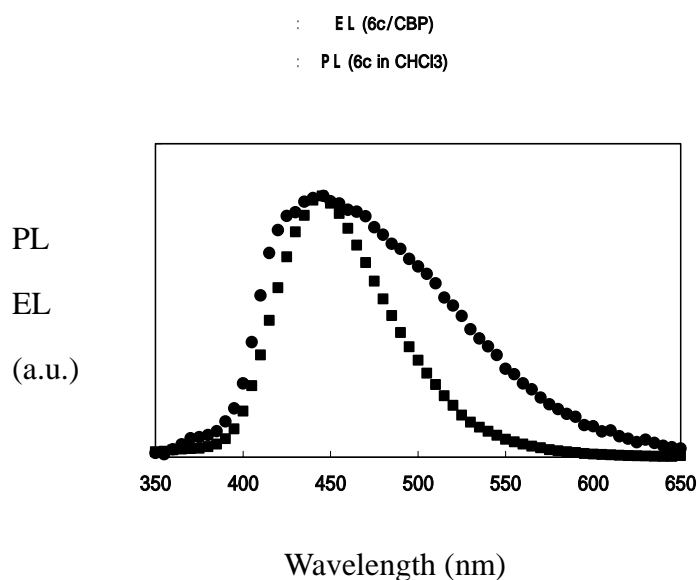
有機 EL 素子の評価に使用される単位について述べる。輝度 (Luminance : cd/m^2) は光の放射輝度 (Radiance : $\text{W}/\text{sr m}^2$) を、また光束 (Luminous flux : lm) は放射束 (Radiant flux : W) の放射量を、それぞれ測光標準観測者の比視感度で評価した単位である。また、発光効率は 1W あたりの光束として、 lm/W の単位で表される。

図-20 に、EL 素子構成、**4c** のクロロホルム溶液での PL 発光スペクトルおよび EL 発光スペクトルを示す。発光層のゲスト材料である **4c** の EL 発光が観測されたが、最大輝度は $100 \text{ cd}/\text{m}^2$ (印加電圧 18 V) で、十分な輝度が得られなかった。**4c** の EL 発光スペクトルのピークは 445 nm で、**4c** のクロロホルム溶液での PL 発光ピークとほぼ同じであったが、EL 発光スペクトルの幅は PL 発光スペクトルよりも広く、 460 nm ~ 600 nm に PL 発光スペクトルにはない EL 発光成分があった。

また、**4c** の PL 相対強度が 0.82 であったにもかかわらず十分な輝度が得られなかった理由は明らかではないが、ゲスト材料 **4c** のドープ量が $2.5 \text{ Wt } \%$ では発光層中の **4c** の濃度が高く、分子間相互作用により発光輝度の低下や EL 発光スペクトルの長波長側での EL 発光が起こっていること、またホスト材料の CBP とゲスト材料 **4c** のマッチングが良くないことなどが原因として考えられる。これについては第6節で考察する。

[Device structure]

Glass / ITO / DFLDPBi / CBP + **4c** (2.5Wt%) / OXD-7 / Al-Li / Al
[110 Å] [200 Å] [400 Å] [120 Å] [1500 Å]



図－20 EL 素子構成、**4c** のクロロホルム溶液の PL 発光スペクトルおよび EL 発光スペクトル

5－2) 電子輸送材料としての EL 素子特性

ビス－1, 2－オキサゾール **6a** を電子輸送層として、代表的な電子輸送材料である OXD－7 と EL 素子特性を比較した。

3 層構成 (ITO/HTL/EML/ETL/陰極) の EL 素子を以下に述べる方法で作成した。

ガラス/ITO 基板の上に、DFLDPBi の 0.5 Wt % トルエン溶液をスピンコート法で塗布し 110 Å のホール輸送層を形成した。この上に Alq₃ を真空蒸着し 350 Å の発光層を形成し、さらに電子輸送層としてビス－1, 2－オキサゾール **6a** を 180 Å 真空蒸着した。この上に、電子注入電極としてアルミニウムリチウム (リチウム濃度 1 原子%) を 120 Å、さらに陰極としてアルミニウムを 1500 Å 真空蒸着した。(真空蒸着の条件は第 8 節 実験に記載)

さらに、窒素雰囲気中で吸水剤として酸化カルシウムを封入した保護用カバーガラスをかぶせ、アクリル樹脂系接着材で封止し、図-18 に示した構成の EL 素子を作成した。

この EL 素子に、ITO 電極を陽極、アルミニウム電極を陰極にして直流電圧を印加し、EL 素子特性を評価した。図-21 に、EL 素子構成および EL 素子特性を示す。

印加電圧 (V) \times 輝度 (cd/m^2) 特性で、発光開始 (EL 発光が観測される) 電圧は OXD-7 が 12 V であったのに対し、**6a** は 6 V の低い電圧で発光した。これらの発光開始電圧は陰極から電子輸送層への電子の注入性によって決まる。つまり電子の注入性が低いと発光開始電圧が高く、逆に電子の注入性が高いと発光開始電圧が低くなる。したがって、**6a** は OXD-7 よりも陰極からの電子の注入性が高いと考えられる。

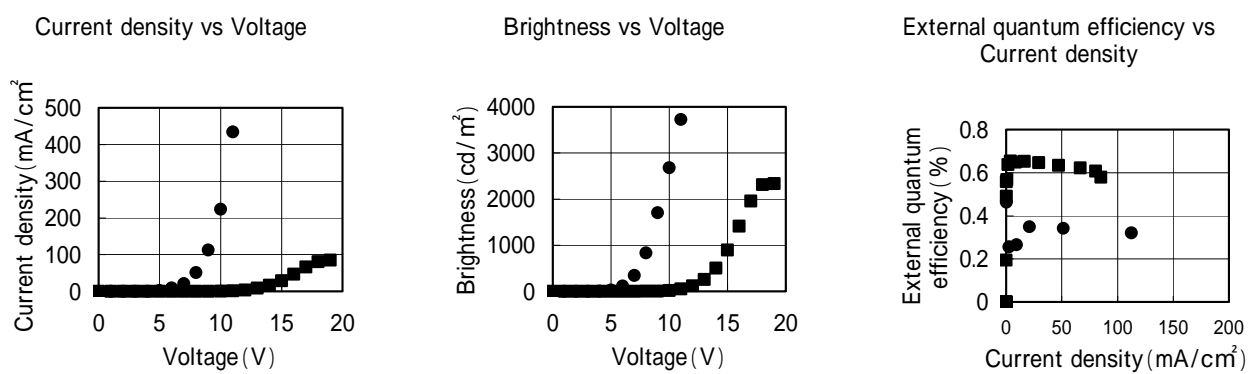
最大輝度は、OXD-7 は 2500 (cd/m^2) であったが、**6a** は 4000 (cd/m^2) であり、**6a** は OXD-7 よりも電子輸送性が高く、陰極から注入された電子を効率よく輸送し発光層へ注入していると考えられる。

また、印加電圧 (V) \times 電流密度 (mA/cm^2) 特性は、**6a** は 6 V から電流が流れ始め、その後 11 V まで急激に電流量が $450 \text{ mA}/\text{cm}^2$ まで増大したのに対し、OXD-7 は 13 V から電流が流れ 19 V で $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流量だった。これらの違いは、**6a** が OXD-7 よりも陰極からの電子の注入されやすさや電子輸送性が高いことに起因していると考えられる。ところが、電流密度 (mA/cm^2) \times 外部量子効率 (%) 特性は、OXD-7 の最大外部量子効率が 0.65 % であったのに対し、**6a** は 0.35 % で約 1/2 であった。**6a** が OXD-7 よりも発光輝度が高かったにもかかわらず、外部量子効率が低かった理由としては、EL 素子を通る電流量が **6a** のほうが OXD-7 よりも多いことが挙げられる。これについては、第 6 節で考察する。

[Device structure]

Glass / ITO / DFLDPBi / Alq₃ / ETL / Al-Li / Al
 [110 Å] [350 Å] [180 Å] [120 Å] [1500 Å]

: 6a
 : OXD - 7



図－21 EL 素子構成および EL 素子特性

第6節 考 察

有機材料の HOMO および LUMO は、第1章 第3節に述べた方法で求めた。

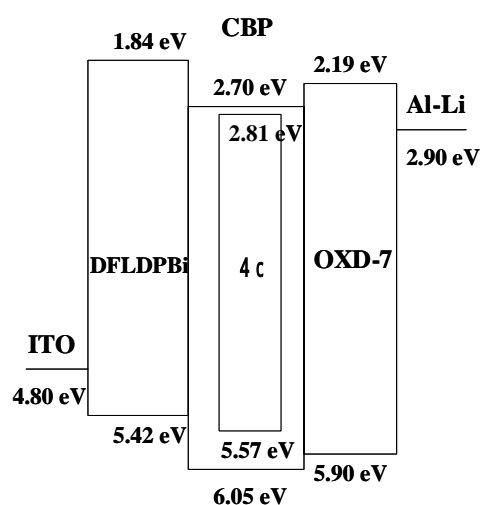
6-1) ゲスト材料として **4c** の発光層をもつ EL 素子

発光層のゲスト材料として **4c** を用いた EL 素子が、**4c** の PL 相対強度が 0.82 であったにもかかわらず、EL 発光の輝度が著しく低かった理由について考察する。この理由として、発光層中の **4c** の分子間相互作用により発光輝度が低下していること、またホスト材料 (CBP) とゲスト材料 **4c** のマッチングが良くないことを挙げたが、後者のホスト材料 (CBP) とゲスト材料 **4c** のマッチングについて考察する。

第1章 第5節で述べたように、ホスト材料とゲスト材料の理想的なエネルギーダイアグラムは、ゲスト材料のバンドギャップはホスト材料のバンドギャップよりも若干小さく、かつゲスト材料とホスト材料の HOMO および LUMO の相対的な配置は、HOMO はゲスト材料のほうがホスト材料よりも高く、LUMO はゲスト材料のほうがホスト材料よりも低い形である。(図-7)

ホスト材料の CBP とゲスト材料 **4c** のマッチングをみるために、各有機材料の HOMO 及び LUMO を求めた。図-22 に、ゲスト材料 **4c** の発光層をもつ EL 素子のエネルギーダイアグラムを示す。

CBP とゲスト材料 **4c** の HOMO および LUMO の相対的な配置は、HOMO は **4c** が CBP よりも 0.48 eV 高く、LUMO は **4c** が CBP よりも 0.11 eV 低く、CBP と **4c** の HOMO の差は若干大きい、図-7 に示したような理想的なエネルギーダイアグラムであるといえる。また、ホール輸送層の DFLDPBi の HOMO と CBP の HOMO の差が 0.63 eV と大きくホール輸送層から発光層にホールが注入されにくい、これが EL 発光の輝度を著しく低下させている原因とは考えられない。



図－22 CBP と **4c** の発光層をもつ EL 素子のエネルギーダイアグラム

したがって、発光層のゲスト材料として **4c** を用いた EL 素子の発光輝度が著しく低かった理由は、ホスト材料 CBP とゲスト材料 **4c** のマッチングによるものではなく、発光層中の **4c** の分子間相互作用により発光輝度の低下や EL 発光スペクトルの長波長側での EL 発光が起こっていることが主な原因であると考えられる。

このような分子間相互作用には幾つか考えられるが、その大きなものとしては **4c** 同志の同一分子でのエキサイマーの形成、または **4c** 分子とホスト材料分子の異種分子でのエキサイプレックスの形成などによるものが挙げられる。これらの何れの場合にも、EL 発光波長は長波長側にシフトするが、本素子においてはその区別はできなかった。

6－2) 電子輸送層として **6a** および OXD－7 を用いた EL 素子の比較

電子輸送層として、**6a** および OXD－7 を用いた EL 素子で、**6a** が OXD－7 よりも発光輝度が高かったにもかかわらず外部量子効率が低かった理由について考察する。

ホール輸送材料である DFLDPBi，発光層である Alq₃、電子輸送層である **6a** および OXD－7 の HOMO および LUMO を求めた。図－23 に、電子輸送層として、

6a および OXD-7 を用いた 3 層構成の EL 素子のエネルギーダイアグラムを示す。**6a** および OXD-7 の電子輸送層の LUMO は、**6a** が 3.00 eV、OXD-7 が 2.19 eV で大きな差があり、陰極 Al-Li (Wf=2.90 eV) からの電子の注入性は **6a** のほうが高い。これが、EL 素子特性の印加電圧 (V) × 輝度 (cd/m²) 特性の発光開始電圧 (**6a** が 6 V、OXD-7 が 12 V) の差になっていると考えられる。

また、**6a** および OXD-7 の電子輸送層の HOMO は、**6a** が 5.67 eV、OXD-7 が 5.90 eV であった。発光層として用いている Alq₃ の HOMO が 5.83 eV であるので、電子輸送層が **6a** (HOMO が 5.67 eV) の場合には、ホール輸送層から発光層の Alq₃ に注入されたホールが、電子と再結合する前に電子輸送層の **6a** に注入され陰極まで流れやすいと考えられる。一方、電子輸送層が OXD-7 (HOMO が 5.90 eV) の場合には、発光層の Alq₃ からホールが注入されにくいと考えられる。これらの理由により、印加電圧 (V) × 電流密度 (mA/cm²) 特性で、**6a** の電流量が OXD-7 よりも大きく、また電流密度 (mA/cm²) × 外部量子効率 (%) 特性で、**6a** の外部量子効率が OXD-7 よりも低かったと考えられる。

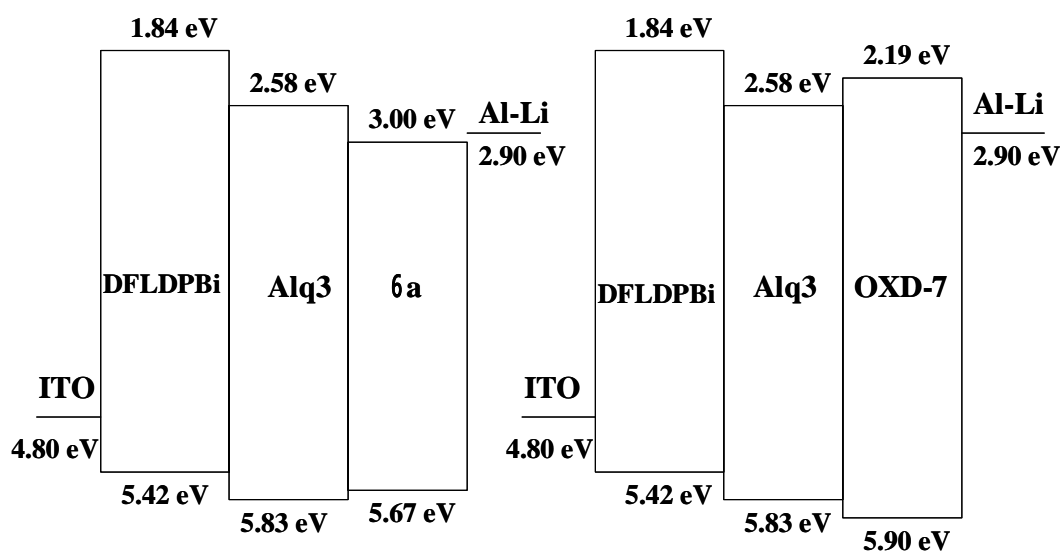


図-23 **6a** および OXD-7 を用いた EL 素子のエネルギーダイアグラム

第7節 結 論

1, 2-オキサゾール環を有する新規な発光材料および電子輸送材料を合成し、これらの物性および EL 素子特性の評価を行った。

アルデヒドまたはケトン基を有するアセチレン親双極子とアリアルニトリルオキシドとの 1, 3-双極性環状付加反応により 1, 2-オキサゾール環にカルボニル基が導入された 1, 2-オキサゾール体を合成し、さらにこれらを出発原料として用い種々の置換基をもつ 1, 2-オキサゾール化合物の合成を行った。

分子内に電子ドナー性基と強い電子アクセプター性基であるジシアノエテニル基が置換された 4-ジシアノエテニル-1, 2-オキサゾール **5c** の固体の PL 発光ピーク (650 nm) は、4-スチリル-1, 2-オキサゾール **4c** の固体の PL 発光ピーク (430 nm) よりも 220 nm 長波長にシフトし、置換基の Push-Pull 効果が PL 発光ピークに大きな影響を及ぼすことが示唆された。

また PL 発光相対強度は、ビス-1, 2-オキサゾール **6e** がクロロホルム溶液中で Alq₃ の 6.58 倍という非常に高い値を示した。4-スチリル-1, 2-オキサゾール **4c** は、比較的高い PL 発光相対強度 (0.82 vs Alq₃) を有していたが、発光層のゲスト材料として EL 素子特性を評価した結果、発光は観測されたが十分な輝度が得られなかった。これは、**4c** が発光層中で分子間相互作用により発光輝度の低下を起こしていることが原因であると考えた。

また、電子輸送層としてビス-1, 2-オキサゾール **6a** と代表的な電子輸送材料である OXD-7 の EL 素子特性を比較した結果、**6a** の EL 素子は低い印加電圧で EL 発光が観測され高い発光輝度を示したが、外部量子効率 OXD-7 の EL 素子よりも低かった。

これらの EL 素子のエネルギーダイアグラムから、**6a** は OXD-7 と比べ、LUMO は低く電子が注入されやすかったが HOMO が高くホールが発光層から電子輸送層に注入しやすいためであると考えた。

第8節 実験

本論文に記載の、ガラス転移点 (T_g) および融点 (T_m) は、PERKIN ELMER Pyris 1 型測定装置で測定した。酸化電位 (E_{ox}) は、サイクリックボルタンメトリー (CV) BAS 100B/W MF-9094 型測定装置で測定した。イオン化ポテンシャル (I_p) は、理研計器 表面分析装置 PESA 型測定装置で測定した。UV 吸収スペクトルは、HITACHI U-3010 型測定装置で測定した。PL 発光スペクトルは、HITACHI F-4500 型測定装置で測定した。質量スペクトル (EI-HRMS または FAB-HRMS) は、JEOL JMS-01SG-2 型測定装置で測定した。IR スペクトルは、JASCO FT-IR-420 型測定装置で測定した。 1H および ^{13}C NMR スペクトルは、JEOL JNX-EX 400 または JEOL JNM-ECA 400 型装置を用い、TMS (テトラメチルシラン) を内部標準として 400 MHz で測定した。カラムクロマトグラフィーに用いたシリカゲルは Merck 60 を用い、薄層クロマトグラフィーは Merck 60 F 254 シリカゲル板を用いた。

EL 素子の透明基板は、日本板ガラス ITO ガラス (表面抵抗 $15 \Omega/\text{cm}^2$, 膜厚 1200 \AA) を用いた。EL 素子は ULVAC VPC-410A 型真空蒸着装置で作成した。有機材料は、 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の真空度で $2\sim 3 \text{ \AA}/\text{秒}$ の速度で真空蒸着した。宿主材料とゲスト材料 **4c** (2.5 Wt %) の共蒸着は、**4c** の蒸着速度/宿主材料の蒸着速度の比が $2.5/100$ で真空蒸着した。陰極電極は、 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の真空度で $10\sim 12 \text{ \AA}/\text{秒}$ の速度で真空蒸着した。EL 素子の発光輝度は、TOPCON LUMINANCE COLORIMETER BM-7 型測定装置を用いた。EL 素子の発光スペクトルおよび色度座標は、大塚電子 Photol MCPD-7000 型測定装置を用いた。

8-1) アリールアルデヒドオキシム **1** の合成

アリールアルデヒドオキシム **1** は、対応するアリールアルデヒドから合成した。一般的操作は、THF とトルエンの 1 : 1 (V : V) の混合溶媒中、1.0 当量のアリールアルデヒドに、5 °C ~ 10 °C にて 1.05 当量の塩化ヒドロキシルアンモニウムを添加した後、1.1 当量の水酸化ナトリウムの水 (10 ml / 水酸化ナトリウム 1 g) 溶液を滴下し、室温で 3 時間攪拌した。反応終了後、有機層を酢酸エチルで抽出し、水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を減圧留去し、残渣に *n*-ヘキサンを加えることにより、アリールアルデヒドオキシム **1b**、**1c**、**1d**、**1e** の結晶を得た。

1b : white crystals; yield 78%; Tm: 170°C; IR (KBr) cm^{-1} : 3250 (OH); ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 7.59 (br, OH, exchanged with D_2O), 7.66-7.70 (m, 4H), 8.15 (s, 1H).

1c : yellow crystals; yield 83%; Tm: 125°C; IR (KBr) cm^{-1} : 3270 (OH); ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 2.32 (s, 6H), 6.96 (d, 2H, $J=8.4$ Hz), 7.00-7.04 (m, 5H), 7.07-7.10 (m, 4H), 7.36 (d, 2H, $J=8.4$ Hz), 8.04 (s, 1H).

1d : yellow crystals; yield 73%; Tm: 184°C; IR (KBr) cm^{-1} : 3220 (OH); ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 7.63 (s, OH, exchanged with D_2O), 8.04-8.24 (m, 7H), 8.37 (d, 1H, $J=7.8$ Hz), 8.60 (d, 1H, $J=7.8$ Hz), 9.15 (s, 1H).

1e : white crystals; yield 85%; Tm: 145°C; IR (KBr) cm^{-1} : 3250 (OH); ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 7.35-7.39 (m, 1H), 7.44-7.47 (m, 2H), 7.60-7.68 (m, 7H), 8.19 (s, 1H).

8-2) フェニルプロパルギルアルデヒドとベンズアルデヒドオキシム **1a** との

1, 3-双極性環状付加反応

2.1 g (16.4 mmol) のフェニルプロパルギルアルデヒドと 3.0 g (24.5 mmol) のベンズアルデヒドオキシム **1a** のジクロロメタン (100 ml) 溶液に、0 °C にて、0.1 ml のトリエチルアミンを添加し、次いで 16 ml (29.5 mmol) の 12 Wt % 次亜塩素酸ナトリウム水溶液 (アンチホルミン) を滴下した後、2 時間加熱還流した。反応終了後、有機層をクロロホルムで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。

溶媒を減圧留去し、残渣を *n*-ヘキサンと酢酸エチル（10 : 1、体積比）の混合溶媒を展開溶媒として用いシリカゲルクロマトグラフィーに付し、2.08 g の 4-ホルミル-3, 5-ジフェニル-1, 2-オキサゾール **2a** を得た。

2a : white crystals; yield 51%; Tm: 108°C; EI HRMS $m/z=249.0790$, calculated for $C_{16}H_{11}NO_2$, $M=249.0790$; IR (KBr) cm^{-1} : 1690 (CO); 1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 7.53-7.65 (m, 6H), 7.77 (d, 2H, $J=7.6$ Hz), 8.07 (d, 2H, $J=7.6$ Hz), 10.01 (s, 1H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 183.8, 175.2, 163.2, 132.2, 130.4, 129.2, 128.9, 128.6, 127.1, 125.8.

8-3) フェニルプロパルギルアルデヒドと 4-シアノベンズアルデヒドオキシム **1b** との 1, 3-双極性環状付加反応

2.7 g (20.5 mmol) のフェニルプロパルギルアルデヒドと 4.5 g (30.7 mmol) の 4-シアノベンズアルデヒドオキシム **1b** のジクロロメタン（120 ml）溶液に、0 °C にて、0.1 ml のトリエチルアミンを添加し、次いで 19.8 ml (36.9 mmol) の 12 Wt % 次亜塩素酸ナトリウム水溶液（アンチホルミン）を滴下した後、2 時間加熱還流した。反応終了後、有機層をクロロホルムで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を減圧留去し、残渣を *n*-ヘキサンとトルエン（1 : 1、体積比）の混合溶媒を展開溶媒として用いシリカゲルクロマトグラフィーに付し、2.1 g の 4-ホルミル-3-(4-シアノフェニル)-5-フェニル-1, 2-オキサゾール **2b** を得た。

2b : white crystals; yield 38%; Tm: 129°C; EI HRMS $m/z=274.0742$, calculated for $C_{17}H_{10}N_2O_2$, $M=274.0743$; IR (KBr) cm^{-1} : 2230 (CN), 1690 (CO); 1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 7.60-7.70 (m, 3H), 7.81 (d, 2H, $J=8.7$ Hz), 7.91-7.93 (m, 2H), 7.99 (d, 2H, $J=8.7$ Hz), 10.05 (s, 1H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 183.5, 177.4, 161.0, 132.4, 132.2, 131.8, 130.1, 129.3, 129.1, 125.3, 118.2, 114.4, 114.1.

8-4) フェニルプロパルギルアルデヒドと 4-(ジ-p-トリルアミノ) ベンズアルデヒドオキシム **1c** との 1, 3-双極性環状付加反応

4.3 g (32.7 mmol) のフェニルプロパルギルアルデヒドと 15.5 g (49.1 mmol) の 4-(ジ-p-トリルアミノ) ベンズアルデヒドオキシム **1c** のジクロロメタン (200 ml) 溶液に、0 °Cにて、0.1 ml のトリエチルアミンを添加し、次いで 37.0 ml (58.9 mmol) の 12 Wt % 次亜塩素酸ナトリウム水溶液 (アンチホルミン) を滴下した後、2 時間加熱還流した。反応終了後、有機層をクロロホルムで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を減圧留去し、残渣を n-ヘキサンと酢酸エチル (10 : 1、体積比) の混合溶媒を展開溶媒として用いシリカゲルクロマトグラフィーに付し、5.5 g の 4-ホルミル-3-[4-(ジ-p-トリルアミノ) フェニル]-5-フェニル-1, 2-オキサゾール **2c** を得た。

2c : yellow crystals; yield 38%; Tm: 155°C; EI HRMS m/z=444.1838, calculated for C₃₀H₂₄N₂O₂, M=444.1839; IR (KBr) cm⁻¹: 1690 (CO); ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 2.34 (s, 6H), 7.06-7.13 (m, 10H), 7.55-7.62 (m, 5H), 8.04 (d, 2H, J=6.8 Hz), 10.02 (s, 1H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm): 184.4, 175.4, 163.0, 150.3, 144.4, 133.7, 132.2, 130.1, 129.1, 129.0, 126.1, 125.6, 120.3, 118.6, 114.4, 20.9.

8-5) フェニルプロパルギルアルデヒドと 1-ピレンカルボキシアレヒドオキシム **1d** との 1, 3-双極性環状付加反応

2.7 g (20.4 mmol) のフェニルプロパルギルアルデヒドと 7.5 g (30.6 mmol) の 1-ピレンカルボキシアレヒドオキシム **1d** のジクロロメタン (150 ml) 溶液に、0 °Cにて、0.1 ml のトリエチルアミンを添加し、次いで 19.8 ml (36.7 mmol) の 12 Wt % 次亜塩素酸ナトリウム水溶液 (アンチホルミン) を滴下した後、2 時間加熱還流した。反応終了後、有機層をクロロホルムで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を減圧留去し、残渣を n-ヘキサンとトルエン (1 : 1、体積比) の混合溶媒を展開溶媒として用いシリカゲルクロマトグラフィーに付し、3.1 g の 4-ホルミル-5-フェニル-3-(1-ピレニル)-1, 2-オキサゾール **2** を得た。

2d : yellow crystals; yield 41%; Tm: 163°C; EI HRMS $m/z=373.1103$, calculated for $C_{26}H_{15}NO_2$, $M=373.1104$; IR (KBr) cm^{-1} : 1690 (CO); 1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 7.61-7.67 (m, 2H), 8.06-8.24 (m, 12H), 9.76 (s, 1H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 184.1, 173.8, 163.8, 132.6, 131.1, 130.5, 130.0, 129.0, 128.8, 127.8, 127.2, 126.4, 125.9, 124.5, 123.9, 115.8.

8-6) フェニルプロパルギルアルデヒドと 4-フェニルーベンズアルデヒドオキシム **1e** との 1, 3-双極性環状付加反応

2.7 g (20.4 mmol) のフェニルプロパルギルアルデヒドと 6.0 g (30.6 mmol) の 4-フェニルーベンズアルデヒドオキシム **1e** のジクロロメタン (150 ml) 溶液に、0 °C にて、0.1 ml のトリエチルアミンを添加し、次いで 19.8 ml (36.7 mmol) の 12 Wt % 次亜塩素酸ナトリウム水溶液 (アンチホルミン) を滴下した後、2 時間加熱還流した。反応終了後、有機層をクロロホルムで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を減圧留去し、残渣を *n*-ヘキサンとトルエン (1 : 1、体積比) の混合溶媒を展開溶媒として用いシリカゲルクロマトグラフィーに付し、3.1 g の 3-(4-ビフェニルイル)-4-ホルミル-5-フェニル-1, 2-オキサゾール **2e** を得た。

2e : white crystals; yield 47%; Tm: 158°C; EI HRMS $m/z=325.1103$, calculated for $C_{22}H_{15}NO_2$, $M=325.1104$; IR (KBr) cm^{-1} : 1695 (CO); 1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 7.38-7.42 (m, 1H), 7.47-7.51 (m, 2H), 7.58-7.67 (m, 5H), 7.75 (d, 2H, $J=8.0$ Hz), 7.88 (d, 2H, $J=8.0$ Hz), 8.06 (d, 2H, $J=6.8$ Hz), 10.07 (s, 1H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 184.1, 175.7, 162.9, 143.3, 140.1, 132.4, 129.8, 129.1, 128.9, 127.3, 127.2, 126.0, 114.5.

8-7) シンナムアルデヒドとベンズアルデヒドオキシム **1a** との 1, 3-双極性環状付加反応

2.0 g (15.1 mmol) のシンナムアルデヒドと 2.7 g (22.7 mmol) のベンズアルデヒド

ドオキシム **1a** のジクロロメタン (100 ml) 溶液に、0 °C にて、0.1 ml のトリエチルアミンを添加し、次いで 14.7 ml (27.2 mmol) の 12 Wt % 次亜塩素酸ナトリウム水溶液 (アンチホルミン) を滴下した後、室温で 3 時間攪拌した。反応終了後、有機層をクロロホルムで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を減圧留去し、残渣を n-ヘキサンと酢酸エチル (10 : 1、体積比) の混合溶媒を展開溶媒として用いシリカゲルクロマトグラフィーに付し、1.44 g の 4-ホルミル-3, 5-ジフェニル-1, 2-オキサゾリン **2f** を得た。

2f : white crystals; yield 38%; Tm: 101 °C; EI HRMS $m/z=251.0946$, calculated for $C_{16}H_{13}NO_2$, $M=251.0947$; IR (KBr) cm^{-1} : 1730 (CO); 1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 4.51 (dd, 1H, $J=5.8$ Hz and $J=2.8$ Hz), 6.09 (d, 1H, $J=5.8$ Hz), 7.34-7.42 (m, 6H), 7.44-7.47 (m, 2H), 7.73-7.75 (m, 2H), 9.83 (d, 1H, $J=2.8$ Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 193.8, 151.9, 139.0, 130.5, 129.1, 128.9, 128.1, 127.1, 125.5, 125.4, 83.3, 68.7.

8-8) 1, 2-ジベンゾイルアセチレンとベンズアルデヒドオキシム **1a** との 1, 3-双極性環状付加反応

2.5 g (10.7 mmol) の 1, 2-ジベンゾイルアセチレンと 1.9 g (16.0 mmol) のベンズアルデヒドオキシム **1a** のジクロロメタン (60 ml) 溶液に、0 °C にて、0.1 ml のトリエチルアミンを添加し、次いで 10.5 ml (19.3 mmol) の 12 Wt % 次亜塩素酸ナトリウム水溶液 (アンチホルミン) を滴下した後、2 時間加熱還流した。反応終了後、有機層をクロロホルムで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を減圧留去し、残渣を n-ヘキサンとトルエン (1 : 1、体積比) の混合溶媒を展開溶媒として用いシリカゲルクロマトグラフィーに付し、3.1 g の 4, 5-ジベンゾイル-3-フェニル-1, 2-オキサゾール **3a** を得た。

3a : white crystals; yield 91%; Tm: 89 °C; EI HRMS $m/z=353.1052$, calculated for $C_{23}H_{15}NO_3$, $M=353.1053$; IR (KBr) cm^{-1} : 1677 (CO), 1672 (CO); 1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 7.35-7.46 (m, 4H), 7.50-7.59 (m, 4H), 7.65-7.68 (m, 3H),

7.86 (dd, 2H, J=8.2 Hz and 1.4 Hz), 8.14 (dd, 2H, J=8.2 Hz and 1.4 Hz). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm): 189.0, 180.7, 165.4, 161.4, 136.7, 134.7, 134.5, 134.2, 130.6, 130.2, 129.3, 129.0, 128.8, 128.0, 127.0, 123.0.

8-9) 1, 2-ジベンゾイルアセチレンと 4-(*p*-トリルアミノ) ベンズアルデヒドオキシム **1c** との 1, 3-双極性環状付加反応

1.5 g (6.4 mmol) の 1, 2-ジベンゾイルアセチレンと 3.0 g (9.6 mmol) の 4-(*p*-トリルアミノ) ベンズアルデヒドオキシム **1c** のジクロロメタン (50 ml) 溶液に、0 °Cにて、0.1 ml のトリエチルアミンを添加し、次いで 6.2 ml (11.5 mmol) の 12 Wt % 次亜塩素酸ナトリウム水溶液 (アンチホルミン) を滴下した後、2 時間加熱還流した。反応終了後、有機層をクロロホルムで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を減圧留去し、残渣を *n*-ヘキサンと酢酸エチル (10 : 1、体積比) の混合溶媒を展開溶媒として用いシリカゲルクロマトグラフィーに付し、3.06 g の 4, 5-ジベンゾイル-3-[4-(*p*-トリルアミノ) フェニル]-1, 2-オキサゾール **3c** を得た。

3c : yellow crystals; yield 87%; Tm: 162°C; EI HRMS m/z =548.2100, calculated for $\text{C}_{37}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3$, M =548.2101; IR (KBr) cm^{-1} : 1660 (CO); ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 2.30 (s, 6H), 6.86-6.91 (m, 2H), 6.97-7.00 (m, 4H), 7.07 (d, 4H, J=8.2 Hz), 7.40-7.67 (m, 8H), 7.87 (dd, 2H, J=8.7 Hz and 1.4 Hz), 8.14 (dd, 2H, J=8.7 Hz and 1.4 Hz). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm): 189.2, 180.7, 165.0, 161.0, 150.3, 144.2, 136.8, 134.8, 134.4, 133.8, 130.2, 130.1, 129.3, 128.9, 128.8, 125.6, 123.0, 120.3, 118.3, 20.9.

8-10) 4-スチリル-1, 2-オキサゾール **4** の合成

4-スチリル-1, 2-オキサゾール **4a**、**4b**、**4c** は、それぞれ 1, 2-オキサゾール体 **2a**、**2b**、**2c** とジエチルベンジルフオスホネートとの Wittig-Horner 反応により合成した。

一般的操作は、1.0 当量の 1, 2-オキサゾール体 **2** と 1.05 当量のジエチルベンジルフォスホネートの DMF 溶液に、窒素雰囲気下 5 °C~10 °C にて、1.1 当量のカリウム *t*-ブトキシドを添加した後、室温で 1 時間攪拌した。反応終了後、水でクエンチし有機層を酢酸エチルで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を減圧留去し、残渣を *n*-ヘキサンと酢酸エチル (10 : 1、体積比) の混合溶媒を展開溶媒として用いシリカゲルクロマトグラフィーに付し、4-スチリル-1, 2-オキサゾール **4** を得た。

4a : 3, 5-ジフェニル-4-スチリル-1, 2-オキサゾール :

white crystals; yield 70%; Tm: 160°C; EI HRMS $m/z=323.1310$, calculated for $C_{23}H_{17}NO$, $M=323.1311$; IR (KBr) cm^{-1} : 1590 (CH=N); 1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 6.65 (d, 1H, $J=16.8$ Hz), 6.98 (d, 1H, $J=16.8$ Hz), 7.28-7.32 (m, 5H), 7.46-7.53 (m, 6H), 7.68-7.72 (m, 2H), 7.82-7.85 (m, 2H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 166.0, 162.2, 136.8, 134.1, 130.3, 129.6, 129.4, 128.9, 128.8, 128.7, 128.6, 115.8, 112.3.

4b : 3-(4-シアノフェニル)-5-フェニル-4-スチリル-1, 2-オキサゾール :

white crystals; yield 63%; Tm: 144°C; EI HRMS $m/z=348.1263$, calculated for $C_{24}H_{16}N_2O$, $M=348.1264$; IR (KBr) cm^{-1} : 2230 (CN), 1590 (CH=N); 1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 6.66 (d, 1H, $J=16.0$ Hz), 6.96 (d, 1H, $J=16.0$ Hz), 7.29-7.37 (m, 4H), 7.47-7.54 (m, 4H), 7.77 (d, 2H, $J=8.4$ Hz), 7.82-7.87 (m, 4H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 166.7, 160.6, 136.2, 135.3, 134.1, 132.5, 130.4, 129.5, 129.0, 128.8, 128.4, 127.7, 127.5, 126.6, 126.3, 118.3, 115.0, 113.4, 112.2.

4c : 3-[4-(ジ-*p*-トリルアミノ)フェニル]-5-フェニル-4-スチリル-1, 2-オキサゾール :

white crystals; yield 79%; Tm: 155°C; EI HRMS $m/z=518.2358$, calculated for $C_{37}H_{30}N_2O$, $M=518.2360$; IR (KBr) cm^{-1} : 1600 (CH=N); 1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 2.32 (s, 6H), 6.74 (d, 1H, $J=16.8$ Hz), 6.97 (d, 1H, $J=16.8$ Hz), 7.04-7.10 (m, 10H), 7.31-7.34 (m, 4H), 7.45-7.54 (m, 6H), 7.83 (d, 2H, $J=7.6$ Hz).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm): 165.7, 162.0, 149.5, 144.7, 136.9, 134.1, 133.3, 130.0, 129.4, 128.9, 128.7, 127.5, 126.3, 125.3, 121.3, 121.1, 116.2, 112.2, 20.9.

8-11) 4-ジシアノエテニル-1, 2-オキサゾール **5** の合成

4-ジシアノエテニル-1, 2-オキサゾール **5a**、**5b**、**5c**、**5d** は、それぞれ 1, 2-オキサゾール体 **2a**、**2b**、**2c**、**2d** とマロノニトリルとの Knoevenagel 縮合反応により合成した。一般的操作は、1.32 当量のナトリウムメトキシドの THF 分散液に、窒素雰囲気下 5 °C~10 °C にて、1.2 当量のマロノニトリルの THF 溶液を滴下し、次いで 1.0 当量の 1, 2-オキサゾール体 **2** の THF 溶液を滴下した後、室温で 3 時間攪拌した。反応終了後、水でクエンチし有機層を酢酸エチルで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を減圧留去し、残渣を *n*-ヘキサンと酢酸エチル (10 : 1、体積比) の混合溶媒を展開溶媒として用いシリカゲルクロマトグラフィに付し、4-ジシアノエテニル-1, 2-オキサゾール **5** 得た。

5a : 4-ジシアノエテニル-3, 5-ジフェニル-1, 2-オキサゾール :

yellow crystals; yield 20%; Tm: 195°C; EI HRMS $m/z=297.0902$, calculated for $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$, $M=297.0903$; IR (KBr) cm^{-1} : 2230 (CN), 1610 (CH=N); ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 7.55-7.68 (m, 10H), 7.81 (s, 1H). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm): 172.0, 162.0, 149.6, 132.3, 130.9, 129.8, 129.5, 128.3, 127.8, 127.4, 126.2, 112.8, 110.5, 107.5, 89.0.

5b : 3-(4-シアノフェニル)-4-ジシアノエテニル-5-フェニル-1, 2-オキサゾール :

yellow crystals; yield 22%; Tm: 193°C; EI HRMS $m/z=322.0855$, calculated for $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$, $M=322.0856$; IR (KBr) cm^{-1} : 2230 (CN), 1600 (CH=N); ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 7.62-7.70 (m, 7H), 7.82 (s, 1H), 7.87 (d, 2H, $J=8.4$ Hz). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm): 172.7, 160.4, 148.7, 133.2, 132.7, 132.0, 129.9, 128.8, 128.0, 125.6, 117.8, 114.8, 112.4, 110.5, 107.2, 89.7.

5c : 4-ジシアノエテニル-3-[4-(ジ-*p*-トリルアミノ)フェニル]-5-フェニル-1, 2-オキサゾール :

orange crystals; yield 30%; Tm: 178°C; EI HRMS m/z =492.1950, calculated for $C_{33}H_{24}N_4O$, M =492.1952; IR (KBr) cm^{-1} : 2230 (CN), 1605 (CH=N); 1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 2.34 (s, 6H), 7.06-7.14 (m, 11H), 7.32 (dd, 2H, J =6.8 Hz and 2.0 Hz), 7.66 (dd, 2H, J =12 Hz and 4.0 Hz), 7.64-7.66 (m, 2H), 7.81 (s, 1H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 171.7, 161.8, 150.6, 150.0, 144.2, 133.9, 132.1, 130.2, 129.7, 129.0, 127.7, 126.4, 125.6, 120.9, 118.2, 113.0, 110.6, 107.5, 88.4, 20.9.

5d : 4-ジシアノエテニル-5-フェニル-3-(1-ピレニル)-1, 2-オキサゾール :

yellow crystals; yield 27%; Tm: 168°C; EI HRMS m/z =421.1215, calculated for $C_{29}H_{15}N_3O$, M =421.1217; IR (KBr) cm^{-1} : 2230 (CN), 1600 (CH=N); 1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 7.66-7.69 (m, 4H), 7.77-7.79 (m, 2H), 8.02-8.17 (m, 3H), 8.16-8.34 (m, 6H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 172.1, 162.0, 149.4, 133.1, 132.4, 131.2, 131.0, 129.8, 129.4, 129.2, 128.0, 127.3, 127.2, 126.6, 126.3, 126.1, 125.1, 123.4, 120.5, 112.8, 110.4, 109.6, 88.4.

8-12) ビス-1, 2-オキサゾール **6** の合成

ビス-1, 2-オキサゾール **6a**、**6c**、**6e** は、それぞれ 1, 2-オキサゾール体 **2a**、**2c**、**2e** と [4'-(Diethoxy-phosphoryl)-biphenyl-4-yl]-phosphoric acid diethyl ester との Wittig-Horner 反応により合成した。一般的操作は、3.3 当量の 1, 2-オキサゾール体 **2** と 1.0 当量の [4'-(Diethoxy-phosphoryl)-biphenyl-4-yl]-phosphoric acid diethyl ester の DMF 溶液に、窒素雰囲気下 5 °C ~ 10 °C にて、3.3 当量のカリウム *t*-ブトキシドを添加した後、室温で 2 時間攪拌した。反応終了後、水でクエンチし有機層をクロロホルムで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を減圧留去し、残渣を *n*-ヘキサンとトルエン (1 : 2、体積比) の混合溶媒を展開溶媒として用いシリカゲルクロマトグラフィーに付し、ビス-1, 2-オキサゾール **6** を得た。

6a : 4, 4' -ビス [2, 2' - (3, 5-ジフェニル-イソオキサゾール-4-イル) -ビニル] -ビフェニル :

white crystals; yield 47%; Tm: 250°C; FAB HRMS m/z =645.2542, calculated for $C_{46}H_{33}N_2O_2$, $[M+H]^+$ =645.2544; IR (KBr) cm^{-1} : 1590 (CH=N); 1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 6.68 (d, 2H, J =16.5 Hz), 7.02 (d, 2H, J =16.5 Hz), 7.39 (d, 4H, J =8.2 Hz), 7.49-7.56 (m, 16H), 7.70-7.72 (m, 4H), 7.85 (dd, 4H, J =8.0 Hz and 1.8 Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 166.1, 162.2, 140.0, 136.0, 133.5, 130.1, 129.6, 129.4, 129.0, 128.9, 128.7, 128.2, 127.6, 127.1, 126.8, 116.0, 112.3.

6c : 4, 4' -ビス {2, 2' - [3- (4-ジ-*p*-トリルアミノ-フェニル) -5-フェニル-イソオキサゾール-4-イル] -ビニル} -ビフェニル :

yellow crystals; yield 59%; Tm: 263°C; FAB HRMS m/z =1035.4638, calculated for $C_{74}H_{59}N_4O_2$, $[M+H]^+$ =1035.4641; IR (KBr) cm^{-1} : 1590 (CH=N); 1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 2.32 (s, 12H), 6.79 (d, 2H, J =16.5 Hz), 7.03 (d, 2H, J =16.5 Hz), 7.06-7.11 (m, 18H), 7.42-7.59 (m, 20H), 7.85 (dd, 4H, J =7.8 Hz and 1.4 Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 165.8, 162.2, 149.5, 144.7, 140.0, 136.1, 133.5, 133.3, 130.0, 129.5, 128.9, 127.6, 127.2, 126.8, 125.3, 121.3, 121.1, 116.5, 112.2, 20.9.

6e : 4, 4' -ビス {2, 2' - [3- (4-ビフェニルイル) -5-フェニル-イソオキサゾール-4-イル] -ビニル} -ビフェニル :

white crystals; yield 29%; Tm: 263°C; FAB HRMS m/z =797.3168, calculated for $C_{58}H_{41}N_2O_2$, $[M+H]^+$ =797.3170; IR (KBr) cm^{-1} : 1590 (CH=N); 1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 6.76 (d, 2H, J =16.5 Hz), 7.06 (d, 2H, J =16.5 Hz), 7.40-7.57 (m, 20H), 7.67 (d, 4H, J =6.9 Hz), 7.73 (d, 4H, J =8.2 Hz), 7.81 (d, 4H, J =8.2 Hz), 7.86 (dd, 4H, J =8.0 Hz and 1.4 Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 166.1, 161.9, 142.4, 140.3, 140.1, 136.0, 133.7, 130.3, 129.3, 129.0, 128.9, 128.3, 127.8, 127.6, 127.4, 127.1, 126.7, 116.1, 112.4.

8-13) イソオキサゾロピリダジン **7** の合成

イソオキサゾロピリダジン **7a**、**7c** は、それぞれ 4, 5-ジベンゾイル-1, 2-オキサゾール **3a**、**3c** とヒドラジンとの環化付加反応により合成した。一般的操作は、1.0 当量の 4, 5-ジベンゾイル-1, 2-オキサゾール **3** の酢酸溶液に、1.1 当量のヒドラジン 1 水和物を滴下した後、80 °C で 2 時間攪拌した。反応終了後、水を加え有機層をクロロホルムで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を減圧留去し、残渣を *n*-ヘキサンと酢酸エチル (10 : 1、体積比) の混合溶媒を展開溶媒として用いシリカゲルクロマトグラフィーに付し、イソオキサゾロピリダジン **7** を得た。

7a : 3, 4, 7-トリフェニル-イソオキサゾロ [4, 5-d] ピリダジン :

yellow crystals; yield 71%; Tm: 199°C; EI HRMS $m/z=349.1215$, calculated for $C_{23}H_{15}N_3O$, $M=349.1217$; IR (KBr) cm^{-1} : 1580 (CH=N); 1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 7.21-7.24 (m, 2H), 7.27-7.29 (m, 5H), 7.36-7.44 (m, 2H), 7.47 (dd, 2H, $J=7.2$ Hz and 1.2 Hz), 7.59-7.68 (m, 2H), 8.65 (dd, 2H, $J=7.2$ Hz and 1.2 Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 160.5, 158.1, 156.6, 145.0, 134.0, 132.3, 131.1, 130.3, 130.0, 129.4, 129.1, 128.8, 128.4, 128.1, 126.5, 117.4.

7c : 4, 7-ジフェニル-3- [4- (ジ-*p*-トリルアミノ) フェニル] -イソオキサゾロ [4, 5-d] ピリダジン :

yellow crystals; yield 20%; Tm: 243°C; FAB HRMS $m/z=545.2341$, calculated for $C_{37}H_{29}N_4O$, $[M+H]^+=545.2343$; IR (KBr) cm^{-1} : 1590 (CH=N); 1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 2.34 (s, 6H), 6.82 (d, 2H, $J=8.8$ Hz), 6.99-7.16 (m, 10H), 7.35 (dd, 2H, $J=3.6$ Hz and 3.6 Hz), 7.53 (d, 2H, $J=7.2$ Hz), 7.60-7.67 (m, 4H), 8.65 (dd, 2H, $J=7.2$ Hz and 1.6 Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 160.4, 157.9, 156.8, 150.0, 145.0, 144.3, 134.5, 133.6, 132.5, 131.0, 130.2, 130.0, 129.7, 129.0, 128.8, 128.0, 125.2, 120.5, 117.8, 20.9.

参考文献

- 1) T. Tsutsui, K. Hamamoto, H. Kiguchi, and H. Higashi, *Monthly Display*, **6**, Sep. 1 (2000).
- 2) J. Shi and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1665 (1997).
- 3) C. H. Chen, C. W. Tang, J. Shi, and K. P. Klubec, *Macromol. Symp.*, **125**, 49 (1998).
- 4) C. Hosokawa, M. Eida, M. Matsuura, K. Fukuoka, H. Nakamura, and T. Kusumoto, *Synth. Met.*, **91**, 3 (1997).
- 5) M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Nature*, **395**, 151 (1998).
- 6) K. Yamashita, T. Mori, and T. Mizutani, *Polymer Preprints, Japan*, **47**, 1836 (1998).
- 7) C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, and S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 713 (1988).
- 8) Y. Lin and S. A. Lang. Jr., *J. Org. Chem.* **45**, 4857 (1980).
- 9) R. Fusco, L. Garanti, and G. Zecchi, *Chim. Ind. (Milan)*, **57**, 16 (1975).
- 10) L. Garanti and G. Zecchi, *J. Hetetocycl. Chem.* **17**, 609 (1980).
- 11) F. E. Lytle, D. R. Storey, and M. E. Juricich, *Spectrochimica Acta*, **29A**, 1357 (1973).
- 12) A. Senoh, S. Mashimo, Y. Hashimoto, and K. Ueno, *Polymer Preprints, Japan*, **47**, 1862 (1998).

第3章 2, 2'-ビフェニル [1, 3, 4] -チアジアゾール骨格を有する発光材料の合成 および EL 素子特性

第1節 諸言

第1章 第6節で述べたように、有機 EL 素子で高画質なフルカラーディスプレイを実現するためには、色純度が高くかつ発光効率が高い発光材料が必要である。

第2章では複素環化合物の中で 1, 2-オキサゾール化合物に着目してその有機 EL 材料としての特性を検討し、複素環化合物が有機 EL 材料として高い可能性を有していることを明らかにした。本章では引き続き複素環化合物である 1, 3, 4-チアジアゾール化合物の材料特性を検討する。

1, 3, 4-オキサジアゾール化合物は、優れた電子輸送材料および発光材料として以前よりよく知られている。しかしながら、加水分解に対する抵抗性が低いなどの問題があり現在では殆ど用いられていない。

一方、1, 3, 4-チアジアゾール環は、1, 3, 4-オキサジアゾール環よりも化学的に安定でありオキサジアゾール化合物と同様に高い蛍光性および強い電子アクセプター性を有することが知られている。¹⁾ 本章では 1, 3, 4-チアジアゾール 2 量体である 2, 2'-ビフェニル [1, 3, 4] -チアジアゾール化合物に着目してその誘導体の材料特性を検討した。2, 2'-ビフェニル [1, 3, 4] -チアジアゾール化合物は、当然ながら単環である 1, 3, 4-チアジアゾール化合物に比べると耐熱性が高く過去に電子写真用材料として検討されたこともある。²⁾ また近年、有機 EL 素子の発光材料としても幾例か報告例³⁻⁵⁾ があるが、系統的な研究はなされていなかった。このようにビスイクリックな中心骨格を有する発光材料の例は少なく、わずかに代表的な青色発光材料であるビススチリルビフェニル (Ide 102) が知られている⁶⁾ のみでありその物性比較にも興味をもたれる。図-24 に Ide 102 の分子構造を示す。

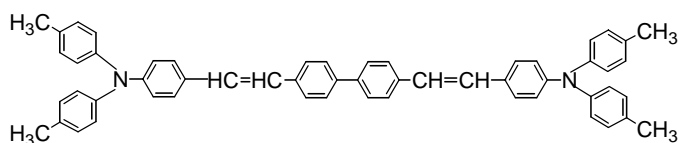
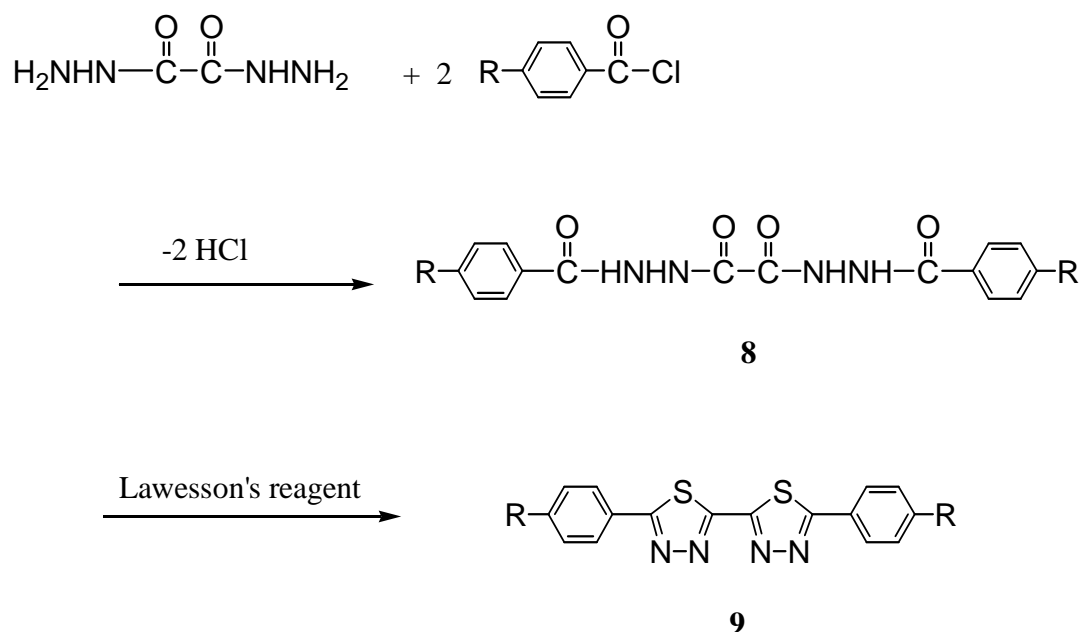


図-24 Ide 102 の分子構造

従って、本章では、2, 2'-ビ-[1, 3, 4]-チアジアゾールを中心骨格に有する新規な R、G、B 発光材料を合成し、これらの材料特性ならびに EL 素子特性の評価を行った。

第2節 2, 2'-ビ-[1, 3, 4]-チアジアゾール化合物の合成

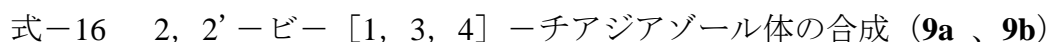
2, 2'-ビ-[1, 3, 4]-チアジアゾール化合物 **9** は、オギザリックジヒドラジドと置換ベンゾイルクロライドの付加体であるジヒドラジド化合物 **8** と Lawesson's 試薬 [2, 4-ビス (4-メトキシフェニル) -1, 3-ジチア-2, 4-ジホスフェタネ-ジチア-2, 4-ジスルフィド] または五硫化ニリンなどの閉環反応で比較的簡便に合成できることが知られている。⁷⁾ (式-15) この反応を用いて種々の置換基を有する 2, 2'-ビ-[1, 3, 4]-チアジアゾール化合物の合成を行った。



式-15 2, 2'-ビ-[1, 3, 4]-チアジアゾール化合物の合成反応

置換ベンゾイルクロライド (2.0 eq) の DMF 溶液に、オギザリックジヒドラジド (1.0 eq) の DMF 溶液を滴下した後、80 °C で加熱攪拌し、ジヒドラジド **8a**、**8b** を得た。これらのジヒドラジド **8a**、**8b** は、未精製のまま次の閉環反応に用いた。

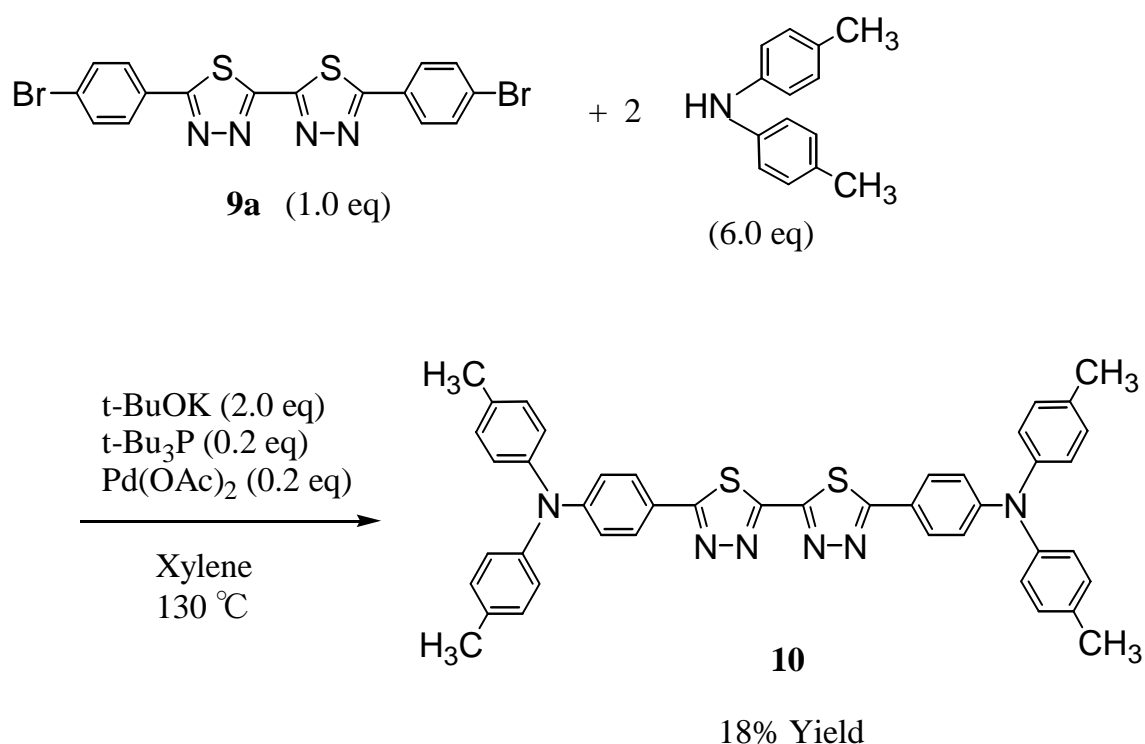
ジヒドラジド **8a**、**8b** (1.0 eq) の 1, 4-ジオキサン溶液に、Lawesson's 試薬 (2.0 eq) を添加した後、室温で攪拌し、2, 2'-ビー [1, 3, 4] -チアジアゾール **9a**、**9b** をそれぞれ 39 %、39 % 収率 (オギザリックジヒドラジドからの収率) で得た。(式-16) これらの 2, 2'-ビー [1, 3, 4] -チアジアゾール **9a**、**9b** は、次の誘導体合成の出発原料とした。



2-2) ジーp-トリルアミノ基をもつ 2, 2'-ビー [1, 3, 4] -チアジアゾール化合物の合成

ジーp-トリルアミノ基をもつ 2, 2'-ビー [1, 3, 4] -チアジアゾール **10** は、2, 2'-ビー [1, 3, 4] -チアジアゾール **9a** とジーp-トリルアミンとのパラジウム触媒カップリング反応^{8) 9)} で合成した。(式-17)

2, 2'-ビー [1, 3, 4] -チアジアゾール **9a** (1.0 eq) とジーp-トリルアミン (6.0eq) の p-キシレン溶液に、カリウム t-ブトキシド (2.0 eq) を添加し、次いでトリ t-ブチルホスフィン (0.2 eq) と酢酸パラジウム (II) (0.2 eq) の p-キシレン分散液を添加した後、130 °Cで加熱攪拌し、ジーp-トリルアミノ基をもつ 2, 2'-ビー [1, 3, 4] -チアジアゾール **10** を 18 %収率で得た。



式-17 ジーp-トリルアミノ基をもつ 2, 2'-ビー [1, 3, 4] -チアジアゾール **10** の合成

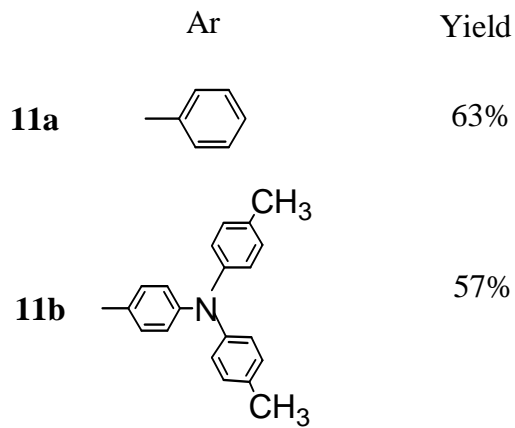
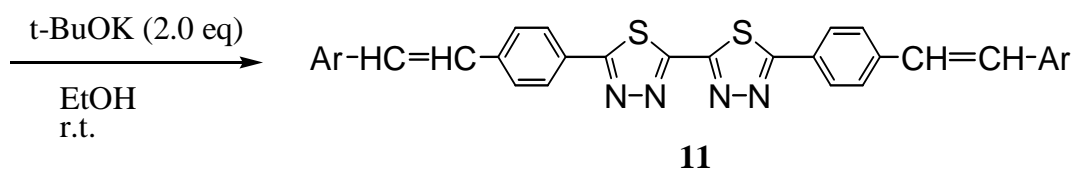
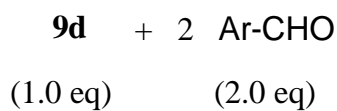
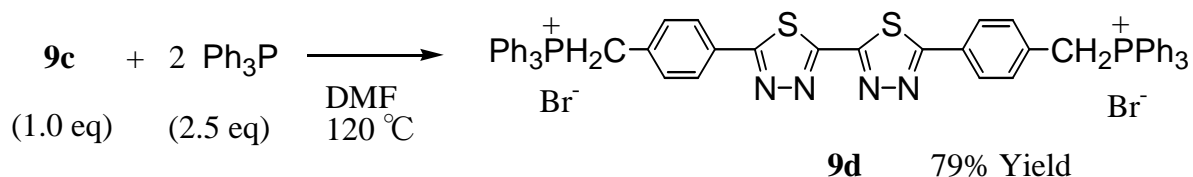
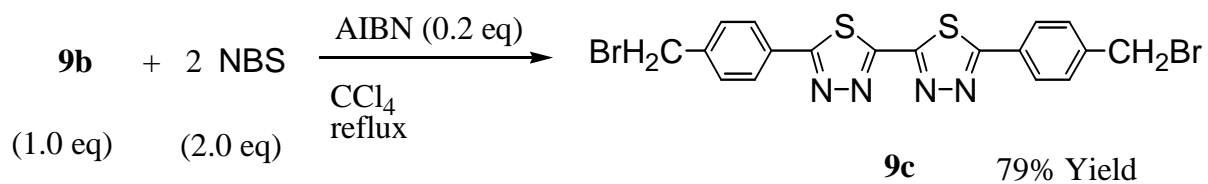
2-3) オレフィン結合をもつ 2, 2'-ビ- [1, 3, 4] -チアジアゾール化合物の合成

オレフィン結合をもつ 2, 2'-ビ- [1, 3, 4] -チアジアゾール **11a**、**11b** は、2, 2'-ビ- [1, 3, 4] -チアジアゾール **9b** から誘導し合成を行った。(式-18)

2, 2'-ビ- [1, 3, 4] -チアジアゾール **9b** (1.0 eq) の四塩化炭素溶液に、NBS (N-ブロモサクシンイミド) (2.0 eq) を添加し、次いで AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) (0.2 eq) を添加した後、還流攪拌し、ビスブロモメチレン **9c** を 79 % 収率で得た。

次に、ビスブロモメチレン **9c** (1.0 eq) の DMF 溶液に、トリフェニルホスフィン (2.5 eq) を添加し、120 °C で加熱攪拌し、ビス Wittig 塩 **9d** を 79 % の収率で得た。このビス Wittig 塩 **9d** は未精製のまま次の Wittig 反応に用いた。

さらに、ビス Wittig 塩 **9d** (1.0 eq) とアリールアルデヒド (2.0 eq) のエタノール溶液に、カリウム t-ブトキシド (2.0 eq) を添加した後、室温で攪拌し、オレフィン結合をもつ 2, 2'-ビ- [1, 3, 4] -チアジアゾール **11a**、**11b** をそれぞれ 63 %、57 % 収率で得た。



式-18 オレフィン結合をもつ 2, 2'-ビ- [1, 3, 4] -チアジアゾールの合成
(**11a**、**11b**)

第3節 2, 2'-ビ-[1, 3, 4]-チアジアゾール化合物の物性

2, 2'-ビ-[1, 3, 4]-チアジアゾール **9b**、**10**、**11a** および **11b** のガラス転移点／融点 (T_g/T_m)、酸化電位 (E_{ox})、還元電位 (E_{red})、UV 吸収ピークおよび PL 発光ピーク を表-5 に示す。比較のため Ide 102 の測定値も示す。

表-5 2, 2'-ビ-[1, 3, 4]-チアジアゾールの物性 (**9b**、**10**、**11a**、**11b**)

Compounds	T _g / T _m ()	E _{ox} / E _{red} (V)	UV abs.	PL
	by DSC	by CV	Peak (nm)	Peak (nm)
		vs Ag/Ag ⁺ in CH ₂ Cl ₂ ^{*2)}	in CHCl ₃ ^{*3)}	in CHCl ₃ ^{*3)}
9b	N. D. ^{*1)} / 330	N. D. / -1.77	345	418
10	123 / 262	0.79 / -1.78	448	561
11a	N. D. / 320	N. D. / -1.67	378	465
11b	N.D. / 273	0.61 / -1.70	449	611
Ide102	104 / 237	0.54 / N. D.	408	479

* 1) Not detected

* 2) 0.1M solution of n-Bu₄NClO₄

* 3) 1 × 10⁻⁵ M solution

3-1) ガラス転移点/融点 (T_g/T_m)

2, 2'-ビ- [1, 3, 4] -チアジアゾール **9b** の T_m は 330 °C で、 T_g は測定されなかった。ジ-*p*-トリルアミノ基をもつ 2, 2'-ビ- [1, 3, 4] -チアジアゾール **10** の T_m は 262 °C で、 T_g は 123 °C の値を示した。

また、オレフィン結合をもつ 2, 2'-ビ- [1, 3, 4] -チアジアゾール **11a** および **11b** の T_m は、それぞれ 320 °C、273 °C で、 T_g は両方共に測定されなかった。2, 2'-ビ- [1, 3, 4] -チアジアゾール骨格は、2, 2'-ビ- [1, 3, 4] -オキサジアゾール骨格と比べ剛直な骨格であることが知られており³⁾、**9b**、**10**、**11a** および **11b** は、いずれも 2, 2'-ビ- [1, 3, 4] -チアジアゾール骨格の 5 位と 5' 位から直線状に置換基が置換されているため、結晶性が高く T_g が観測されにくいと考えられるが、**10** の T_g が測定されたのは、2, 2'-ビ- [1, 3, 4] -チアジアゾールの 5 位と 5' 位のベンゼンの 4 位と 4' 位にジ-*p*-トリルアミノ基が置換されており、**9b**、**11a** および **11b** よりも立体的な嵩高さが増しているためであると考えられる。(図-25)

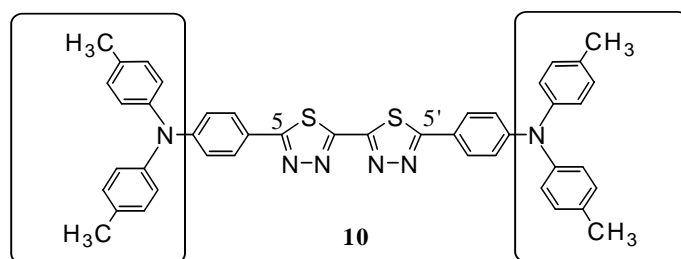


図-25 2, 2'-ビ- [1, 3, 4] -チアジアゾール **10** の分子構造

Ide 102 の T_m は 237 °C で、**9b**、**10**、**11a** および **11b** よりも低い値を示した。オレフィン結合をもつ **11a** および **11b** の T_g は両方共に観測されなかったのに対し、Ide 102 は T_g (104 °C) が観測された。ビフェニル骨格を中心骨格として有する Ide 102 の T_m が 2, 2'-ビ- [1, 3, 4] -チアジアゾール化合物よりも低いものにもかかわらず T_g が観測されたのは、ビフェニル骨格が 2, 2'-ビ- [1, 3, 4] -チアジアゾール骨格よりも剛直ではなく結晶性が低いためであると考えられる。

3-2) 酸化電位 (Eox) および還元電位 (Ered)

2, 2'-ビー [1, 3, 4] -チアジアゾール **9b** および **11a** の Eox は、1.5 V 以上 (測定可能範囲外) と大きい値を示したのに対し、電子ドナー性置換基であるジ-*p*-トリルアミノ基が2個置換された **10** および **11b** の Eox は、それぞれ 0.79 V、0.61 V であり、電子ドナー性置換基が置換されていない **9b** および **11a** よりも小さい値を示した。これらは、ジ-*p*-トリルアミノ基がもつ電子ドナー性の効果である。

また、**10** と **11b** の Eox の比較では、共役が長い2個のオレフィン結合をもつ **11b** のほうが、**10** よりも 0.18 V 小さい値を示した。

一方、**9b**、**10**、**11a** および **11b** の Ered は -1.67 V ~ -1.78 V の値を示した。これらは、2, 2'-ビー [1, 3, 4] -チアジアゾール骨格の電子アクセプター性の効果によるものと考えられる。**9b** および **10** の Ered が、それぞれ -1.77 V、-1.78 V の値を示したのに対し、2個のオレフィン結合をもつ **11a** および **11b** の Ered は、それぞれ -1.67 V、-1.70 V と約 0.1 V 小さい値を示した。

また、**10** と **11b** の Eox は、それぞれ 0.79 V、0.61 V で、**10** と **11b** の Ered は、それぞれ -1.78 V、-1.70 V で、それぞれの Eox と Ered の差 ($E_{ox} + |E_{red}|$) は、**10** が 2.57 V、**11b** が 2.31 V で、**11b** のほうが **10** よりも差が小さいので、Push-Pull 効果が強くなり、**11b** の PL 発光ピークが **10** の PL 発光ピークよりも長波長にシフトすると予測できる。

Ide 102 の Eox は 0.54 V で、Ide 102 と同様に電子ドナー性置換基のジ-*p*-トリルアミノ基が2個置換された **10** および **11b** の Eox (それぞれ 0.79 V、0.61 V) よりも小さい値を示したが、Ered は **9b**、**10**、**11a** および **11b** が、-1.67 V ~ -1.78 V の値を示したのに対し、Ide 102 は -2.5 V 以上 (測定可能範囲外) の値を示し、顕著な差があった。これらのことは、2, 2'-ビー [1, 3, 4] -チアジアゾール骨格は、Ide 102 の中心骨格であるビフェニル骨格よりも電子アクセプター性が強いが、この電子アクセプター性は、Eox に対しては影響が小さいが、Ered に対しては影響が大きいことを示唆している。

3-3) UV 吸収および PL 発光特性

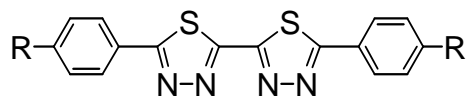
UV 吸収ピークおよび PL 発光ピークは、クロロホルム溶液 ($1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$) で測定を行った。

2, 2'-ビフェニル [1, 3, 4]-チアジアゾール **9b** および **11a** の UV 吸収ピークは、それぞれ 345 nm、378 nm であった。電子ドナー性置換基であるジ-p-トリルアミノ基が 2 個置換された **10** および **11b** の UV 吸収ピークは、それぞれ 448 nm、449 nm であり、**10** と 2 個のオレフィン結合を有し共役が長い **11b** ではほぼ同じ値を示した。2, 2'-ビフェニル [1, 3, 4]-チアジアゾール化合物の 5, 5' 位のベンゼン環に置換されている置換基を図-26 に示す。

ベンゼン環にメチル基が置換された **9b** の PL 発光ピークが 418 nm であるのに対し、ベンゼン環にスチリル基が置換された **11a** の PL 発光ピークは 465 nm となり、**9b** から **11a** で PL 発光ピークが 47 nm 長波長にシフトした。これは共役が広がった効果によるものと考えられる。

また、ベンゼン環にジ-p-トリルアミノ基が置換された **10** の PL 発光ピークは、561 nm で、ベンゼン環にメチル基が置換された **9b** の PL 発光ピークに対し 143 nm と大幅に長波長にシフトした。これは、電子ドナー性置換基であるジ-p-トリルアミノ基の電子ドナー性による、Push-Pull 効果によるものと考えられる。さらに、4-(ジ-p-トリルアミノ)フェニルビニル基が置換された **11b** の PL 発光ピークは 611 nm で、ベンゼン環にメチル基が置換された **9b** の PL 発光ピークに対し 193 nm とさらに大幅に長波長にシフトした。これは、電子ドナー性置換基であるジ-p-トリルアミノ基の電子ドナー性による、Push-Pull 効果と共役が広がった効果の両方の影響によるものと考えられる。

また、**10** と **11b** の PL 発光ピークの比較では、**10** の PL 発光ピークが 561 nm、**11b** の PL 発光ピークが 611 nm で、**11b** のほうが 50 nm 長波長にシフトするが、このことは 3-2) で述べたように、**10** と **11b** の E_{ox} と E_{red} の差 ($E_{ox} + |E_{red}|$) が、それぞれ 2.57 V、2.31 V で、**11b** のほうが **10** よりも差が小さく、Push-Pull 効果が強いことを示唆している。



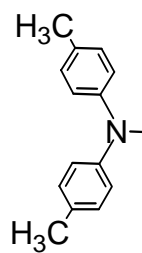
2,2'-Bi-[1,3,4]-thiazoles

R

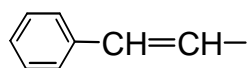
9b

H₃C-

10



11a



11b

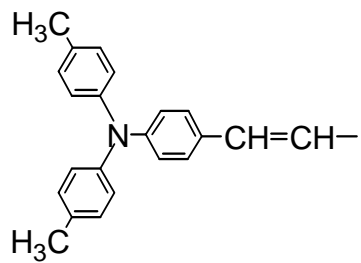


図-26 2, 2' - ビー [1, 3, 4] - チアジアゾール化合物の 5, 5' 位の
ベンゼン環に置換されている置換基

一方、Ide 102 の UV 吸収ピーク (408 nm) は、電子ドナー性置換基であるジープートリルアミノ基が 2 個置換された **10** および **11b** の UV 吸収ピーク (それぞれ 448 nm、449 nm) よりも、約 40 nm 短波長であった。Ide 102 の PL 発光ピーク (479 nm) は、**10** および **11b** の PL 発光ピーク (それぞれ 561 nm、661 nm) と比べ、ジープートリルアミノ基が 2 個置換された **10** よりも 82 nm 短波長で、さらに Ide 102 と同様に 4- (ジープートリルアミノ) フェニルビニル基をもつ **11b** よりも 132 nm 短波長となり顕著な差を示した。これらは、電子ドナー性置換基であるジープートリルアミノ基の電子ドナー性の効果は Ide 102 と **10** および **11b** でほぼ同じであると考えられるが、中心骨格である Ide 102 のビフェニルと **10** および **11b** の 2, 2'-ビ- [1, 3, 4] -チアジアゾールのアクセプター性の違いにより、PL 発光ピークの差が生じていると考えられる。すなわち、2, 2'-ビ- [1, 3, 4] -チアジアゾール骨格がビフェニル骨格よりもアクセプター性が強く、Push-Pull 効果が強く働くため PL 発光ピークが長波長になると考えられる。これらは、**10** および **11b** の Ered (それぞれ -1.78 V、-1.70 V) の値に対し、Ide 102 は -2.5 V 以上 (測定可能範囲外) の値を示し、Ered の差が大きいことを示唆している。

第4節 2, 2'-ビ-[1, 3, 4]-チアジアゾール化合物の EL 素子特性

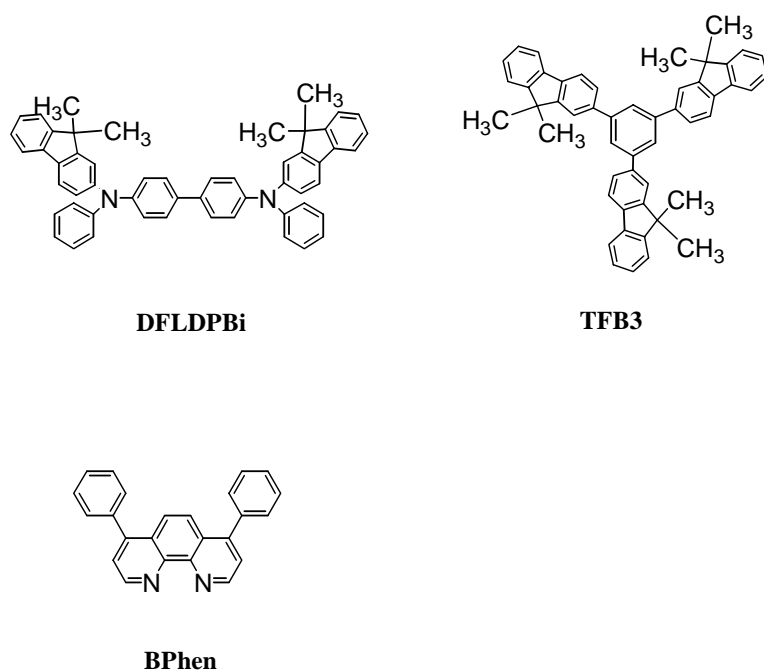
第3節で述べたように、2, 2'-ビ-[1, 3, 4]-チアジアゾール **11a**、**10**、**11b** の PL 発光ピークがそれぞれ 465 nm、561 nm、611 nm であったので、**11a**、**10**、**11b** を発光材料として用いそれぞれ青色発光、緑色発光および赤色発光の EL 素子の作成を試みた。

第1章 第6節で述べたように、EL 素子の青色、緑色および赤色の EL 発光ピークは、それぞれ 450 nm、520 nm、620 nm 付近が理想的であり、発光材料の PL 発光ピークもこれらに近いほうが適している。**11a** は、クロロホルム溶液での PL 発光ピークが 465 nm なので、ゲスト材料として青色発光の EL 素子特性を評価した。また、**10** はクロロホルム溶液での PL 発光ピークが 561 nm であり、緑色発光のゲスト材料としては長波長であるが緑色発光の EL 素子への適性をみた。さらに、**11b** は、クロロホルム溶液での PL 発光ピークが 611 nm なので、ゲスト材料または発光層として赤色発光の EL 素子への適性をみた。

4-1) 青色発光のゲスト材料としての EL 素子特性

3層構成 (ITO/HTL/EML/ETL/陰極) の EL 素子を以下に述べる方法で作成した。

ガラス/ITO 基板上に、DFLDPBi の 0.5 Wt % トルエン溶液をスピンコート法で塗布し 110 Å のホール輸送層を形成した。この上にホスト材料として TFB3¹⁰⁾ およびゲスト材料として 2, 2'-ビ-[1, 3, 4]-チアジアゾール **11a** (5 Wt % vs ホスト材料) を共蒸着し、200 Å の発光層を形成し、さらに電子輸送層として BPhen を 400 Å 真空蒸着した。この上に、電子注入電極としてアルミニウムリチウム (リチウム濃度 1 原子 %) を 70 Å、さらに陰極としてアルミニウムを 1500 Å 真空蒸着した。(真空蒸着の条件は第7節 実験に記載) 図-27 に、用いた有機材料の分子構造を示す。



図－27 有機材料の分子構造

さらに、窒素雰囲気中で吸水剤として酸化カルシウムを封入した保護用カバーガラスをかぶせ、アクリル樹脂系接着材で封止し、図－18 に示した構成の EL 素子を作成した。

この EL 素子に、ITO 電極を陽極、アルミニウム電極を陰極にして直流電圧を印加し、EL 素子特性を評価した。表－6 に EL 素子特性、図－28 に EL 素子構成および EL 発光スペクトルを示す。

発光層のゲスト材料である 2, 2'－ビー [1, 3, 4]－チアジアゾール **11a** の EL 発光が観測された。最大発光効率は 9 V 印加の時、0.23 lm/W を示し、最大発光輝度は 12 V 印加の時、2080 cd/m²を示した。この EL 素子の発光色は青色を呈し、EL 発光スペクトルのピークは 460 nm で **11a** のクロロホルム溶液での PL 発光ピークが 465 nm であることから、EL 発光ピークと PL 発光ピークはほぼ一致していた。また、色純度は色度座標 (X, Y) = (0.15、0.16) で、青色の NTSC 色度座標 (X, Y) = (0.14、0.08) に近い値を示し、Ide 102 をゲスト材料として用いた場合の色度座標 (X, Y) = (0.19、0.30) に比べると極めて高い色純度を有していた。

表-6 2, 2'-ビ- [1, 3, 4] -チアジアゾール **11a** のゲスト材料としての
EL 素子特性

ゲスト材料	発光層	EL素子特性		
	ゲスト材料ドープ濃度 ゲスト材料(Wt%) / ホスト材料	最大発光効率 (lm/W) at [V]	最大発光輝度 (cd/m ²) at [V]	EL発光スペクトル Peak (nm)
11a	5 / TFB3	0.23 [9 V]	2080 [12V]	460 ^{*1)}

*1) $(X,Y) = (0.15, 0.16)$

[E L素子構成]

Glass/ITO/DFLDPBi/TFB3+11a (5 wt %) / BPhen / Al-Li / Al
 [110 Å] [200 Å] [400 Å] [70 Å] [1500 Å]

[E L発光スペクトル]

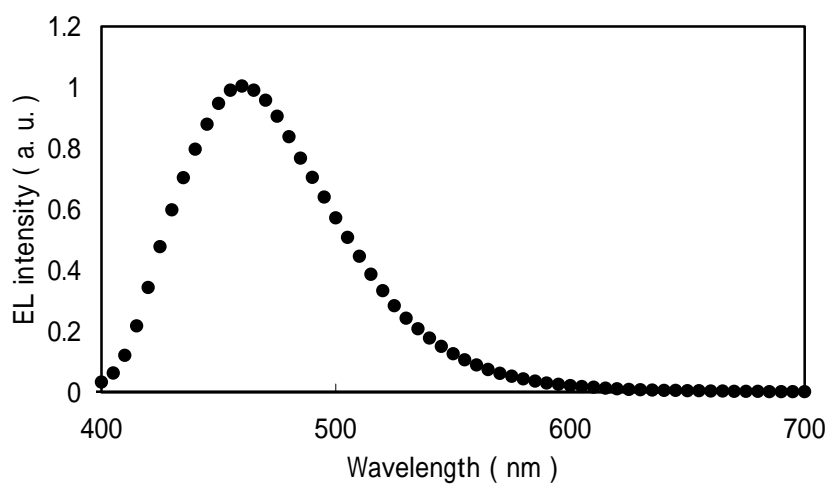


図-28 EL 素子構成および EL 発光スペクトル

4-2) 緑色発光のゲスト材料としての EL 素子特性

2 層構成 (ITO/HTL/EML/陰極) の EL 素子を以下に述べる方法で作成した。

ガラス/ITO 基板の上に、DFLDPBi の 0.5 Wt % トルエン溶液をスピンコート法で塗布し 110 Å のホール輸送層を形成した。この上にホスト材料として Alq₃ およびゲスト材料として 2, 2'-ビー [1, 3, 4] -チアジアゾール **10** (0.5 Wt % または 5 Wt % vs ホスト材料) を共蒸着し、600 Å のドーパント量が異なる 2 種類の発光層を形成した。これらの上に、電子注入電極としてアルミニウムリチウム (リチウム濃度 1 原子%) を 70 Å、さらに陰極としてアルミニウムを 1500 Å 真空蒸着した。(真空蒸着の条件は第 7 節 実験に記載)

さらに、これらに窒素雰囲気中で吸水剤として酸化カルシウムを封入した保護用カバーガラスをかぶせ、アクリル樹脂系接着材で封止した。図-29 に EL 発光素子の全体の構成を示す。

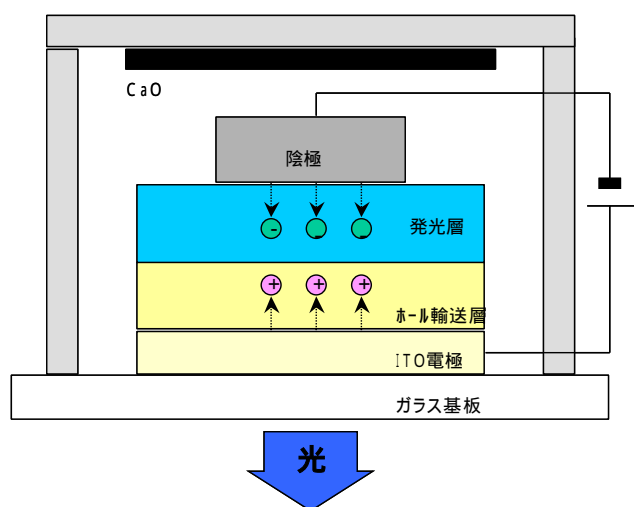


図-29 EL 発光素子全体の構成

これらの EL 素子に、ITO 電極を陽極、アルミニウム電極を陰極にして直流電圧を印加し、EL 素子特性を評価した。表-7 に EL 素子特性、図-30 に EL 素子構成および EL 発光スペクトルを示す。

ホスト材料の Alq_3 に対する 2, 2'-ビー [1, 3, 4] -チアジアゾール **10** のドーブ量が 0.5 Wt % の発光層の EL 素子は、最大発光効率が 4 V 印加の時、 3.3 lm/W を示した。これは、ホスト材料である Alq_3 を単独（ゲスト材料なし）で発光層に用いた EL 素子の最大発光効率の約 3 倍の値であった。また、最大発光輝度は 10 V 印加の時、 56000 cd/m^2 を示した。

EL 発光スペクトルのピークは 540 nm で発光色は緑色を呈し、色純度は色度座標 $(X, Y) = (0.35, 0.57)$ で、緑色の NTSC 色度座標 $(X, Y) = (0.21, 0.71)$ に対し赤色側にシフトしていた。これは、EL 発光スペクトルのピークが 540 nm で緑色の理想的な EL 発光ピークである 520 nm よりも長波長であるためと考えられる。

一方、ホスト材料の Alq_3 に対する **10** のドーブ量が 5 Wt % の発光層の EL 素子は、最大発光効率が 11 V 印加の時、 1.16 lm/W を示し、最大発光輝度が 16 V 印加の時、 24700 cd/m^2 を示し、ホスト材料の Alq_3 に対する **10** のドーブ量が 0.5 Wt % である発光層の EL 素子の場合と比べ、最大発光効率、最大発光輝度共に低下した。この EL 素子の発光色は黄緑色を呈し EL 発光スペクトルのピークは 560 nm で、ホスト材料の Alq_3 に対する **10** のドーブ量が 0.5 Wt % である発光層の EL 素子の EL 発光ピークよりも 20 nm 長波長にシフトした。また、この EL 発光ピークは **10** のクロロホルム溶液での PL 発光ピーク (561 nm) とほぼ一致した。

上述したように、発光層のホスト材料に対するゲスト材料のドーブ量の違いで、EL 素子の発光効率や EL 発光ピークが変わるが、これらについては第 5 節 考察で詳細に述べる。

表ー7 2, 2'-ビー [1, 3, 4] -チアジアゾール **10** のゲスト材料としての
EL 素子特性

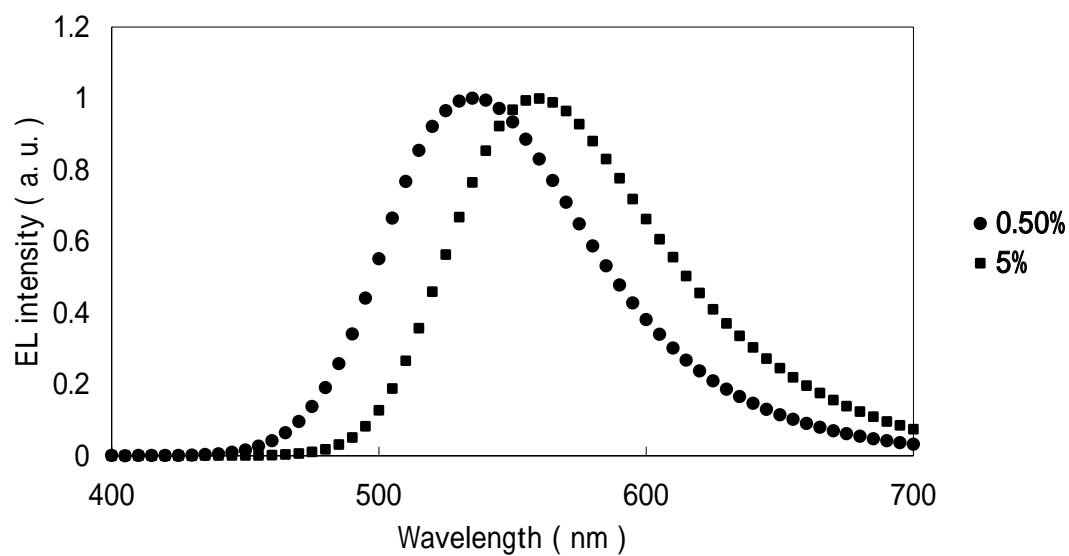
ゲスト材料	発光層	EL素子特性		
	ゲスト材料ドープ濃度 ゲスト材料(Wt%) / ホスト材料	最大発光効率 (lm/W) at [V]	最大発光輝度 (cd/m ²) at [V]	EL発光スペクトル Peak (nm)
10	0.5 / Alq ₃	3.3 [4 V]	56000 [10V]	540 ^{*1)}
10	5 / Alq ₃	1.16 [11 V]	24700 [16V]	560

*1) (X, Y) = (0.35, 0.57)

[EL素子構成]

Glass/ITO/DFLDPBi/Alq₃+**10** (0.5 Wt%, 5 Wt%) /Al-Li /Al
[110Å] [600Å] [70Å] [1500Å]

[EL発光スペクトル]



図ー30 EL 素子構成およびEL 発光スペクトル

4-3) ゲスト材料または赤色発光の発光層としての EL 素子特性

2 層構成 (ITO/HTL/EML/陰極) の EL 素子を以下に述べる方法で作成した。ガラス/ITO 基板上に、DFLDPBi の 0.5 Wt % トルエン溶液をスピンコート法で塗布し 110 Å のホール輸送層を形成した。この上にホスト材料として Alq₃ およびゲスト材料として 2, 2'-ビー [1, 3, 4] -チアジアゾール **11b** (0.5 Wt %、5 Wt % または 10 Wt % vs ホスト材料) を共蒸着し、ドーパント量が異なる 3 種類の発光層 (600 Å) を形成した。

また、上述したホール輸送層の上に、2, 2'-ビー [1, 3, 4] -チアジアゾール **11b** を単独 (ホスト材料の Alq₃ を含まない) で真空蒸着し、600 Å の発光層を形成した。これらの上に、電子注入電極としてアルミニウムリチウム (リチウム濃度 1 原子%) を 70 Å、さらに陰極としてアルミニウムを 1500 Å 真空蒸着した。(真空蒸着の条件は第 7 節 実験に記載)

さらに、これらに窒素雰囲気中で吸水剤として酸化カルシウムを封入した保護用カバーガラスをかぶせ、アクリル樹脂系接着材で封止し、図-29 に示した構成の EL 素子を作成した。

これらの EL 素子に、ITO 電極を陽極、アルミニウム電極を陰極にして直流電圧を印加し、EL 素子特性を評価した。表-8 に EL 素子特性、図-31 に EL 素子構成および EL 発光スペクトルを示す。

まず、発光層のホスト材料の Alq₃ に対する 2, 2'-ビー [1, 3, 4] -チアジアゾール **11b** のドーパ量が異なる素子の最大発光効率および最大発光輝度について述べる。**11b** のドーパ量が 0.5 Wt % の発光層の EL 素子は、最大発光効率が 6 V 印加の時、1.48 lm/W を示し、最大発光輝度が 14 V 印加の時、18900 cd/m² を示した。**11b** のドーパ量が 5 Wt % の発光層の EL 素子は、最大発光効率が 9 V 印加の時、0.48 lm/W を示し、最大発光輝度が 16 V 印加の時、24300 cd/m² を示した。**11b** のドーパ量が 10 Wt % の発光層の EL 素子は、最大発光効率が 11 V 印加の時、0.30 lm/W を示し、最大発光輝度が 20 V 印加の時、9160 cd/m² を示した。また **11b** を単独 (ホスト材料の Alq₃ を含まない) で発光層に用いた EL 素子は、最大発光

効率が 8 V 印加の時、0.12 lm/W を示し、最大発光輝度が 13 V 印加の時、1070 cd/m²を示した。これらのことから、発光層中のゲスト材料のドーピング量が増すと最大発光効率が低下することが分かる。最大発光効率は、**11b** のドーピング量が 0.5 Wt % の発光層の EL 素子 (1.48 lm/W) に対し、**11b** のドーピング量が 5 Wt % の発光層の EL 素子が約 1/3 、**11b** のドーピング量が 10 Wt % の発光層の EL 素子が約 1/5 、**11b** を単独で用いた発光層の EL 素子が約 1/10 に低減した。

次に、発光層のホスト材料の Alq₃ に対する **11b** のドーピング量が異なる EL 素子の EL 発光スペクトルのピークについて述べる。**11b** のドーピング量が 0.5 Wt %、5 Wt %、10 Wt % の発光層の EL 素子の EL 発光ピークは、それぞれ 551 nm、576 nm、581 nm であった。また、**11b** を単独 (ホスト材料の Alq₃ を含まない) で発光層に用いた EL 素子の EL 発光ピークは 610 nm で、発光色は赤色を呈した。この EL 素子の色純度は色度座標 (X, Y) = (0.57、0.43) で、赤色の NTSC 色度座標 (X, Y) = (0.68、0.33) に対し緑色側にシフトしていた。

これらのことから、発光層中のゲスト材料のドーピング量が増すと EL 発光ピークが長波長にシフトすることが分かる。EL 発光ピークは、**11b** のドーピング量が 0.5 Wt % の発光層の EL 素子 (551 nm) に対し、**11b** のドーピング量が 5 Wt % の発光層の EL 素子が 25 nm 長波長にシフトし、**11b** のドーピング量が 10 Wt % の発光層の EL 素子が 30 nm 長波長にシフトし、さらに **11b** を単独で用いた発光層の EL 素子が 59 nm 長波長にシフトした。上述した結果を、表-8 および図-31 にまとめた。

上述したように、発光層のホスト材料に対するゲスト材料のドーピング量が増すと、EL 素子の発光効率が低下し EL 発光ピークが長波長にシフトするが、これらについては第 5 節 考察で詳細に述べる。

表-8 2, 2'-ビー [1, 3, 4] -チアジアゾール **11b** のゲスト材料または発光層としての EL 素子特性

ゲスト材料	発光層	EL素子特性		
	ゲスト材料ドーピング濃度 ゲスト材料(Wt%) / ホスト材料	最大発光効率 (lm/W) at [V]	最大発光輝度 (cd/m ²) at [V]	EL発光スペクトル Peak (nm)
11b	0.5 / Alq ₃	1.48 [6 V]	18900 [14V]	551
11b	5 / Alq ₃	0.48 [9 V]	24300 [16V]	576
11b	10 / Alq ₃	0.30 [11 V]	9160 [20V]	581
11b	100 (/ Alq ₃ なし)	0.12 [8 V]	1070 [13V]	610 ^{*1)}

*1) (X, Y) = (0.57, 0.43)

[EL素子構成]

Glass/ITO/DFLDPBi/Alq₃+11b (5 Wt%, 10 Wt%) /Al-Li /Al
 [110Å] [600Å] [70Å] [1500Å]

Glass/ITO/DFLDPBi/11b (100%) /Al-Li /Al
 [110Å] [600Å] [70Å] [1500Å]

[EL発光スペクトル]

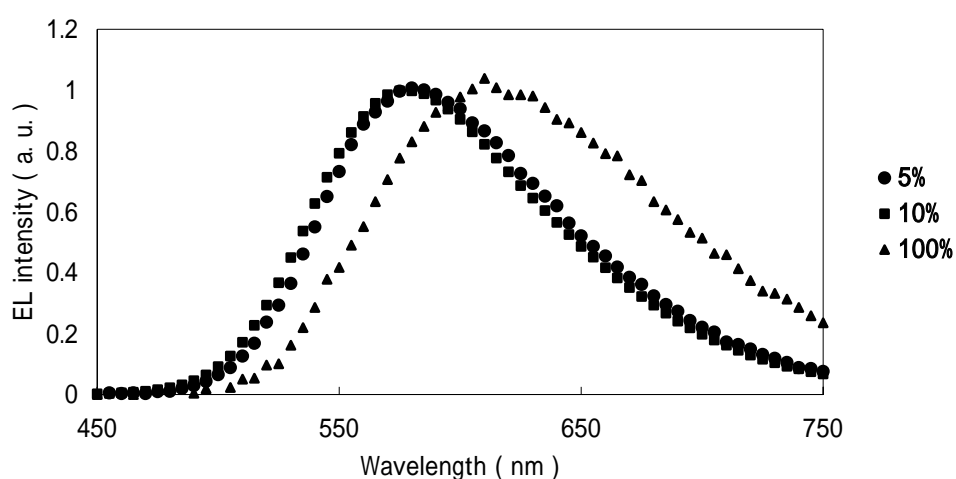


図-31 EL 素子構成および EL 発光スペクトル

第5節 考 察

発光層のホスト材料である Alq_3 に対するゲスト材料の 2, 2'-ビー [1, 3, 4] -チアジアゾール **10** と **11b** のドーブ量が増すと、EL 素子の発光効率が低下し、EL 発光ピークが長波長にシフトした理由について考察する。

これらの主な要因として、ゲスト材料のエキサイマーからの EL 発光が挙げられる。すなわち、ゲスト材料のドーブ量が増し発光層中のゲスト材料の含有量が増えると、ゲスト材料の分子間の相互作用により、エキサイマー（励起状態の分子と基底状態の分子が会合した錯体）が生成し、このエキサイマーからの EL 発光が起こるため、EL 発光効率が低下し、EL 発光ピークが長波長にシフトすると考えられる。

逆に、ゲスト材料のドーブ量が減り発光層中のゲスト材料の含有量が減ると、ゲスト材料のエキサイマーの生成量が少なくなり、EL 発光効率の低下や EL 発光ピークの長波長シフトが起りにくくなる。

2, 2'-ビー [1, 3, 4] -チアジアゾール **10** や **11b** の分子は、中心骨格の 2, 2'-ビー [1, 3, 4] -チアジアゾール部分が電子アクセプター性で、この中心骨格の両側に電子ドナー性置換基であるジ-p-トリルアミノ基が 2 個置換されているので中心の 2, 2'-ビー [1, 3, 4] -チアジアゾール部分の電子密度が高くなっていると考えられる。また 2, 2'-ビー [1, 3, 4] -チアジアゾール部分は剛直でかつ直線的な構造のため、他の 2, 2'-ビー [1, 3, 4] -チアジアゾール分子の外側に置換されている電子ドナー性部分との間で分子間の相互作用が起りやすいと推測できる。(図-32)

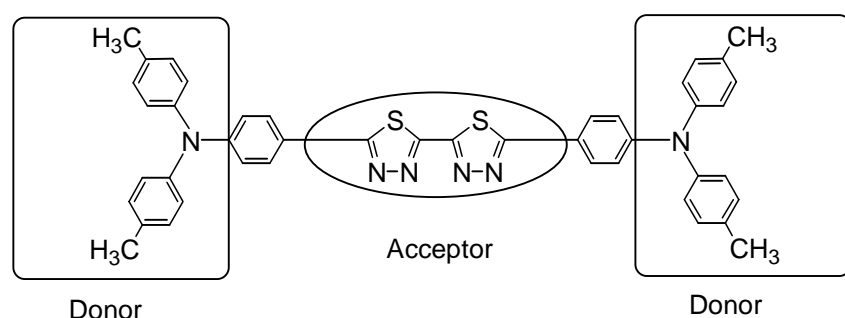


図-32 2, 2'-ビー [1, 3, 4] -チアジアゾール **10** の分子構造

第6節 結 論

発光材料として、新規な 2, 2'-ビ- [1, 3, 4] -チアジアゾール骨格を有する化合物を合成した。Lawesson's 試薬を用い、ジヒドラジド化合物の閉環反応により得られる 2, 2'-ビ- [1, 3, 4] -チアジアゾール体から、2, 2'-ビ- [1, 3, 4] -チアジアゾール **10**、**11a**、**11b** を合成し、これらの物性および EL 素子特性の評価を行った。

PL 発光ピークは、2, 2'-ビ- [1, 3, 4] -チアジアゾール **11a** が 465 nm で、分子内に電子ドナー性基をもつ **10** および **11b** が、それぞれ 561 nm、611 nm となり Push-Pull 効果や共役長により大きく変化し、PL 発光が青色、黄色および赤色の 2, 2'-ビ- [1, 3, 4] -チアジアゾール化合物を得た。

これらの、2, 2'-ビ- [1, 3, 4] -チアジアゾール **10**、**11a**、**11b** の EL 素子特性を評価した。発光層のゲスト材料として **11a** を用いた EL 素子は、青色の EL 発光で最大発光効率が 0.23 lm/W であり、色純度は色度座標 (X, Y) = (0.15, 0.16) で青色の NTSC 色度座標 (X, Y) = (0.14, 0.08) に近い値を示し、**11a** が高色純度な青色発光材料であることが示唆された。

また、**10** を発光層のゲスト材料 (0.5 Wt % vs ホスト材料) として用いた EL 素子は、緑色の EL 発光で最大発光効率が 3.3 lm/W、最大発光輝度が 56000 cd/m² に達し、最大発光効率はホスト材料である Alq₃ を単独 (ゲスト材料なし) で用いた場合の約 3 倍の値を示した。色純度は色度座標 (X, Y) = (0.35, 0.57) で、緑色の NTSC 色度座標よりも赤色 (長波長) 側にシフトしていた。

また、**11b** を発光層として単独 (ゲスト材料なし) で用いた EL 素子は、赤色の EL 発光で最大発光効率が 0.12 lm/W であり、色純度は色度座標 (X, Y) = (0.57, 0.43) で、赤色の NTSC 色度座標 (X, Y) = (0.68, 0.33) よりも緑色 (短波長) 側にシフトしていた。

発光層のホスト材料に対するゲスト材料 **10** と **11b** のドーブ量が増すと EL 発光効率が低下し EL 発光ピークが長波長にシフトしたが、これらはゲスト材料の分子間の相互作用によるエキサイマーの生成に起因しているものと推測した。

第7節 実験

本論文に記載のガラス転移点 (T_g) および融点 (T_m) は、PERKIN ELMER Pyris 1 型測定装置で測定した。酸化電位 (E_{ox}) は、サイクリックボルタンメトリー (CV) BAS 100B/W MF-9094 型測定装置で測定した。UV 吸収スペクトルは、HITACHI U-3010 型測定装置で測定した。PL 発光スペクトルは、HITACHI F-4500 型測定装置で測定した。質量スペクトル (EI-HRMS または FAB-HRMS) は、JEOL JMS-01SG-2 型測定装置で測定した。IR スペクトルは、JASCO FT-IR-420 型測定装置で測定した。 1H および ^{13}C NMR スペクトルは、JEOL JNX-EX 400 または JEOL JNM-ECA 400 型装置を用い、TMS (テトラメチルシラン) を内部標準として、400 MHz で測定した。カラムクロマトグラフィーに用いたシリカゲルは Merck 60 を用い、薄層クロマトグラフィーは Merck 60 F 254 シリカゲル板を用いた。

EL 素子の透明基板は、日本板ガラス ITO ガラス (表面抵抗 $15 \Omega/\text{cm}^2$, 膜厚 1200 \AA) を用いた。EL 素子は、ULVAC VPC-410A 型真空蒸着装置で作成した。有機材料は、 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の真空度で $2 \sim 3 \text{ \AA/秒}$ の速度で真空蒸着した。宿主材料とゲスト材料 (0.5 Wt % , 5.0 Wt % または 10 Wt %) の共蒸着は、ゲスト材料の蒸着速度/宿主材料の蒸着速度の比がそれぞれ、 $0.5/100$ 、 $5/100$ 、 $10/100$ の条件で真空蒸着した。陰極電極は、 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の真空度で $10 \sim 12 \text{ \AA/秒}$ の速度で真空蒸着した。EL 素子の発光輝度は、TOPCON LUMINANCE COLORIMETER BM-7 型測定装置を用いた。EL 素子の発光スペクトルおよび色度座標は、大塚電子 Photol MCPD-7000 型測定装置を用いた。

7-1) 5, 5'-ビス (4-ブロモフェニル) - [2, 2'] - ビー [1, 3, 4] - チアジ
アゾール **9a** の合成

4.4 g (20 mmol) の 4-ブロモベンゾイルクロライドの DMF (20 ml) 溶液に、窒素雰囲気下、室温にて、1.18 g (10.0 mmol) のオギザリックジヒドラジドの DMF (50 ml) 溶液を滴下した後、80 °C で 1 時間攪拌した。反応終了後、反応析出物を濾取し、水およびエタノールにて順次分散洗浄した後、真空乾燥し 3.1 g のジヒドラジド **8a** を得た。

次に、3.1 g (6.43 mmol) のジヒドラジド **8a** の 1, 4-ジオキサン (100 ml) 分散液に、室温にて、5.2 g (12.5 mmol) の Lawesson's 試薬を添加した後、5 時間攪拌した。反応終了後、反応析出物を濾取し、DMF 溶媒により再結晶することにより 1.87 g の **9a** を得た。

9a : yellow crystals; yield 39%; MALDI TOF MS $m/z=480$, calculated for $C_{16}H_8Br_2N_4S_2$, $M=480.20$; IR (KBr) cm^{-1} : 1590, 1432, 1396 ; 1H NMR ($CDCl_3$: $CF_3COOD=1:1$) δ (ppm): 7.83 (d, 4H, $J=8.1$ Hz), 7.92 (d, 4H, $J=8.1$ Hz).

7-2) 5, 5'-ビス (p-トリル) - [2, 2'] - ビー [1, 3, 4] - チアジアゾール
9b の合成

5.7 g (26.0 mmol) の p-トリルベンゾイルクロライドの DMF (30 ml) 溶液に、窒素雰囲気下、室温にて、1.54 g (13.0 mmol) のオギザリックジヒドラジドの DMF (60 ml) 溶液を滴下した後、80 °C で 1 時間攪拌した。反応終了後、反応析出物を濾取し、水およびエタノールにて順次分散洗浄した後、真空乾燥し 2.9 g のジヒドラジド **8b** を得た。

次に、2.9 g (8.19 mmol) のジヒドラジド **8b** の 1, 4-ジオキサン (100 ml) 分散液に、室温にて、6.8 g (16.4 mmol) の Lawesson's 試薬を添加した後、5 時間攪拌した。反応終了後、反応析出物を濾取し、DMF 溶媒により再結晶することにより 1.76 g の **9b** を得た。

9b : yellow crystals; yield 39%; Tm: 330°C; MALDI TOF MS $m/z=350$, calculated for $C_{18}H_{14}N_4S_2$, $M=350.46$; 1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 2.45 (s, 6H), 7.34 (d, 4H, $J=8.1$ Hz), 7.95 (d, 4H, $J=8.1$ Hz).

7-3) 5, 5'-ビス (4-ジ-*p*-トリルアミノ) フェニルー [2, 2'] -ビー
[1, 3, 4] -チアジアゾール **10** の合成

0.25 g (0.50 mmol) の **9a** と 0.60 g (3.0 mmol) のジ-*p*-トリルアミンの *p*-キシレン (80 ml) 溶液に、窒素雰囲気下、室温にて、0.10 g (1.0 mmol) の *t*-ブトキシカリウムを添加し、次いで 0.02 g (0.10 mmol) のトリ-*t*-ブチルホスフィンと 0.02 g (0.10 mmol) の酢酸パラジウム (II) の *p*-キシレン (5ml) 分散液を滴下した後、130 °C で 5 時間攪拌した。反応終了後、有機層をトルエンで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を減圧留去し、残渣を *n*-ヘキサンとクロロホルム (1 : 1、体積比) の混合溶媒を展開溶媒として用いシリカゲルクロマトグラフィーに付し、0.066 g の **10** を得た。

10 : yellow crystals; yield 18%; Tm: 262°C; FAB HRMS $m/z=713.2527$, calculated for $C_{44}H_{36}N_6S_2$, $[M+H]^+=713.2521$; IR (KBr) cm^{-1} : 2922, 1597, 1412, 1323; 1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 2.35 (s, 12H), 7.01 (d, 4H, $J=9.2$ Hz), 7.06 (d, 8H, $J=8.4$ Hz), 7.13 (d, 8H, $J=8.4$ Hz), 7.83 (d, 4H, $J=9.2$ Hz).

7-4) 5, 5'-ビス (4-ブロモメチレン) - [2, 2'] -ビー [1, 3, 4] -チアジアゾール **9c** の合成

5.25 g (15.0 mmol) の **9b** と 5.35 g (30.0 mmol) の NBS (N-ブロモサクシニイミド) の四塩化炭素 (200 ml) の溶液に、0.50 g (3.0 mmol) の AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) を添加した後、4 時間還流攪拌した。反応終了後、反応液を濾過し、溶媒を減圧留去し、残渣を *n*-ヘキサンとクロロホルム (2 : 1、体積比) の混合溶媒を展開溶媒として用いシリカゲルクロマトグラフィーに付し、6.05 g の **9c** を得た。

9c : yellow crystals; yield 79%; IR (KBr) cm^{-1} : 1607, 1434, 1407; ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 4.54 (s, 4H), 7.56 (d, 4H, $J=8.1$ Hz), 8.05 (d, 4H, $J=8.1$ Hz).

7-5) 5, 5'-ビス (4-スチリルフェニル) - [2, 2'] - ビー [1, 3, 4] - チアジアゾール **11a** の合成

2.03 g (4.0 mmol) の **9c** の DMF (200 ml) 溶液に、2.64 g (10.0 mmol) のトリフェニルホスフィンを添加し、120 °Cで 8 時間加熱攪拌した。反応終了後、反応析出物を濾取し、3.3 g のビス Wittig 塩 **9d** を得た。このビス Wittig 塩 **9d** は未精製のまま次の Wittig 反応に用いた。

次に、0.44 g (0.42 mmol) の **9d** と 0.09 g (0.84 mmol) のベンズアルデヒドのエタノール (100 ml) 溶液に、窒素雰囲気下 5 °Cにて、0.10 g (0.84 mmol) のカリウム *t*-ブトキシドを添加し、室温で 3 時間攪拌した。反応終了後、反応析出物を濾取し、*n*-ヘキサンとクロロホルム (1 : 1、体積比) の混合溶媒を展開溶媒として用いシリカゲルクロマトグラフィーに付し、0.14 g の **11a** を得た。

11a : yellow crystals; yield 63%; Tm: 320°C; MALDI TOF MS $m/z=526$, calculated for $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_2$, $M=526.67$; IR (KBr) cm^{-1} : 1602, 1492, 1431, 1409; ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 7.25 (d, 2H, $J=16.5$ Hz), 7.36-7.50 (m, 8H), 7.62 (d, 4H, $J=7.3$ Hz), 7.85 (d, 4H, $J=8.5$ Hz), 8.08 (d, 4H, $J=8.5$ Hz).

7-6) 5, 5'-ビス [4- (4-ジ-*p*-トリルアミノ) -フェニル-ビニル] - [2, 2'] - ビー [1, 3, 4] - チアジアゾール **11b** の合成

0.44 g (0.42 mmol) の **9d** と 0.25 g (0.84 mmol) の 4- (ジ-*p*-トリルアミノ) ベンズアルデヒドのエタノール (100 ml) 溶液に、窒素雰囲気下 5 °Cにて、0.10 g (0.84 mmol) のカリウム *t*-ブトキシドを添加し、室温で 5 時間攪拌した。反応終了後、反応析出物を濾取し、*n*-ヘキサンとクロロホルム (1 : 1、体積比) の混合溶媒を展開溶媒として用いシリカゲルクロマトグラフィーに付し、0.22 g の **11b** を得た。

11b : yellow crystals; yield 57%; Tm: 273°C; FAB HRMS $m/z=917.3466$, calculated for $C_{60}H_{48}N_6S_2$, $[M+H]^+=917.3460$; IR (KBr) cm^{-1} : 1591, 1505; 1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 2.36 (s, 12H), 6.95 (d, 4H, $J=7.8$ Hz), 7.02-7.21 (m, 20H), 7.39 (d, 4H, $J=7.8$ Hz), 7.62 (d, 4H, $J=8.4$ Hz), 8.04 (d, 4H, $J=8.4$ Hz).

参考文献

- 1) U. Mitchke and P. Bauerle, *J. Mater. Chem.*, **10**, 1471 (2000).
- 2) 片桐一春、石川昌三、渡辺勝則、北原良、日本公開特許公報、昭 57-74747 (1982).
- 3) M. Sato, R. Ishii, S. Nakashima, K. Yonetake, and J. Kido, *Liquid Crystals*, **28**, 1211 (2001).
- 4) M. Sato and S. Ujiie, *Adv. Mater.*, **8**, 567 (1996).
- 5) H. Tokuhisa, M. Era, and T. Tsutsui, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2639 (1998).
- 6) C. Hosokawa, H. Higashi, H. Nakamura, and T. Kusumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3853 (1995).
- 7) K. Dimitrova, J. Hauschild, H. Zschke, and H. Schubert, *Journal fuer Praktische Chemie*, **322**, 933 (1980).
- 8) J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 2047 (1998).
- 9) A. Suzuki, *Journal of Organometallic Chemistry*, **576**, 147 (1999).
- 10) K. Suzuki, A. Senoh, H. Tanabe, K. Ueno, accepted (2002/ 10/ 9) to *Synth. Metals*.

第4章 ポリアリールベンゼン化合物の合成および青色発光ホスト材料としての EL 素子特性

第1節 諸言

有機 EL 素子の発光効率、ホール輸送層、発光層、電子輸送層あるいは電極（陽極、陰極）など素子を形成しているすべてのもので決まるが、これらの中で発光層が最も効率に寄与している。

第1章 第5節で述べたが、有機 EL 素子の発光層は、ホスト材料とゲスト材料の少なくとも2種類を用いる場合が多い。その理由としてはゲスト材料の濃度消光の問題が挙げられる。光発光 (Photoluminescence) と EL 発光の励起種は当然ながら同じであり、したがって励起分子の挙動も同一である。有機 EL における濃度消光の問題は光発光にあてはめて考えると溶媒中に溶かした発光材料の分子濃度の関係と同じであり、ホストは溶媒の役割を担っていると考えられる。但し有機 EL の場合、溶媒はマトリックスであり且つ電荷移動体の役目を果たす必要がある。一般的に濃度消光を起こさない発光材料は殆ど無く、ホスト材料に発光材料をゲストとしてドープする方法が有機 EL の発光効率を上げる最良の方法として現在広く使われている。通常、ホスト材料に対し、数 Wt% のゲスト材料をドープして発光層が形成される。発光効率を良くするためには、ホスト材料とゲスト材料のエネルギーマッチング（ホスト材料からゲスト材料へのエネルギー移動効率）が合うように設計することが必要である。ホスト材料とゲスト材料の理想的なエネルギーダイアグラムは、ゲスト材料のバンドギャップはホスト材料のバンドギャップよりも若干小さく、かつゲスト材料とホスト材料の HOMO-LUMO の相対的な配置は、HOMO はゲスト材料のほうがホスト材料よりも高く、LUMO はゲスト材料のほうがホスト材料よりも低い形である。（図-7）

現在、よく知られているホスト材料としては Alq₃ が挙げられる。これは、ホスト材料のみ（ゲスト材料なし）で緑色発光し、また緑色、黄色または赤色発光のゲスト材料用のホスト材料としても知られている。¹⁾ Alq₃ がホスト材料として用い

られているのは、第1章 第5節で述べたホスト材料に要求される特性、すなわち

- a) 蛍光の量子収率が高い
 - b) 化学的安定性が優れている（励起 \leftrightarrow 発光）
 - c) 薄膜の耐熱性（Tg）が高い
 - d) バイポーラ性である（ホールおよび電子の両方の移動性が優れている）
- などの特性をもっているからである。

一方、青色発光の有機 EL 素子に関してはいくつかの報告があるが、発光色、発光効率や耐久性などで十分な特性が得られていない。²⁻⁵⁾ その理由の1つとして、青色発光材料（ホスト材料およびゲスト材料の両方とも）は、緑色発光材料に比べバンドギャップが大きいいため、励起エネルギーが高く励起状態がより不安定化し、励起と発光の繰り返し過程で有機分子の分解や反応による不純物の生成、発光層中で分子の熱的なモルフォロジー変化などが起こりやすくなることが挙げられる。したがって、青色発光材料用ホストはより高い化学的な安定性や耐熱性が要求される。

青色発光材料用ホストとしては過去早い時期に細川らが、Ide 102 を青色発光ゲスト材料として用い、このホスト材料として DPVBi (4,4'-bis (2,2-diphenylvinyl) biphenyl) を報告している。⁶⁻⁹⁾ Van Slyke らは、Alq₃をモディファイした Alq₂OPH が青色発光ゲスト材料であるペリレン用のホスト材料として優れていることを報告している。¹⁰⁾ また、TDK (Tokyo Denki Corporation) は、Ide 102 用のホスト材料として BABT (10,10'-di (4-tolyl)-9,9'-bianthracenyl) を特許で権利化している。¹¹⁾ 最近では、Shi らが TBP (2,5,8,11- tetra-t-butyl perylene) のゲスト材料に、AND (9,10-di(2-naphthyl)anthracene) が良好なホスト材料であることを報告している。¹²⁾ このようにいくつかの青色発光ホスト材料について報告が行われているにもかかわらず、ホスト材料に要求される特性すべてを満足できる青色発光材料は未だ完成しているとは言い難く、優れた青色用ホスト材料の出現が期待されている。

このような状況を考慮したうえで、本章では新規青色発光のホスト材料を開拓すべく検討を行った。青色発光のホスト材料の設計にあたっては、立体的に嵩高く、かつ立体的にリジッドであることにより、分子間のスタッキングなどが抑制され低

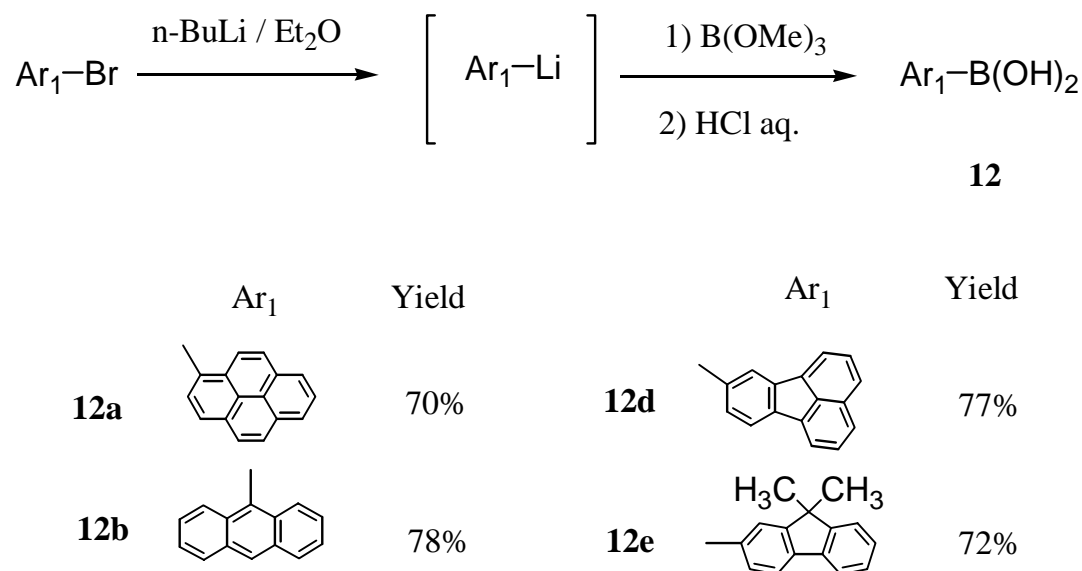
い結晶性や高い T_g が期待できる縮合多環基が置換した 3 置換および 4 置換ポリアリーールベンゼン化合物に着目し、まずこれらの化合物の合成を検討し、次いでそれらの物性と EL 素子特性の評価を行った。

第 2 節 ポリアリーールベンゼン化合物の合成

2-1) アリールボロン酸の合成

アリールボロン酸 **12** は、対応するアリールブロミドから合成した。(式-19)

アリールブロミドのジエチルエーテル溶液に、*n*-ブチルリチウム (1.2 eq) を滴下しアリールリチウムを調製した後、トリメチルボラート (1.8 eq) に付加させ、次に酸で加水分解することによりアリールボロン酸 **12a**、**12b**、**12d**、**12e** を 70 %～78 %収率で得た。これらのアリールボロン酸は、未精製のまま次の ポリブロモベンゼンとの Suzuki Coupling 反応に用いた。



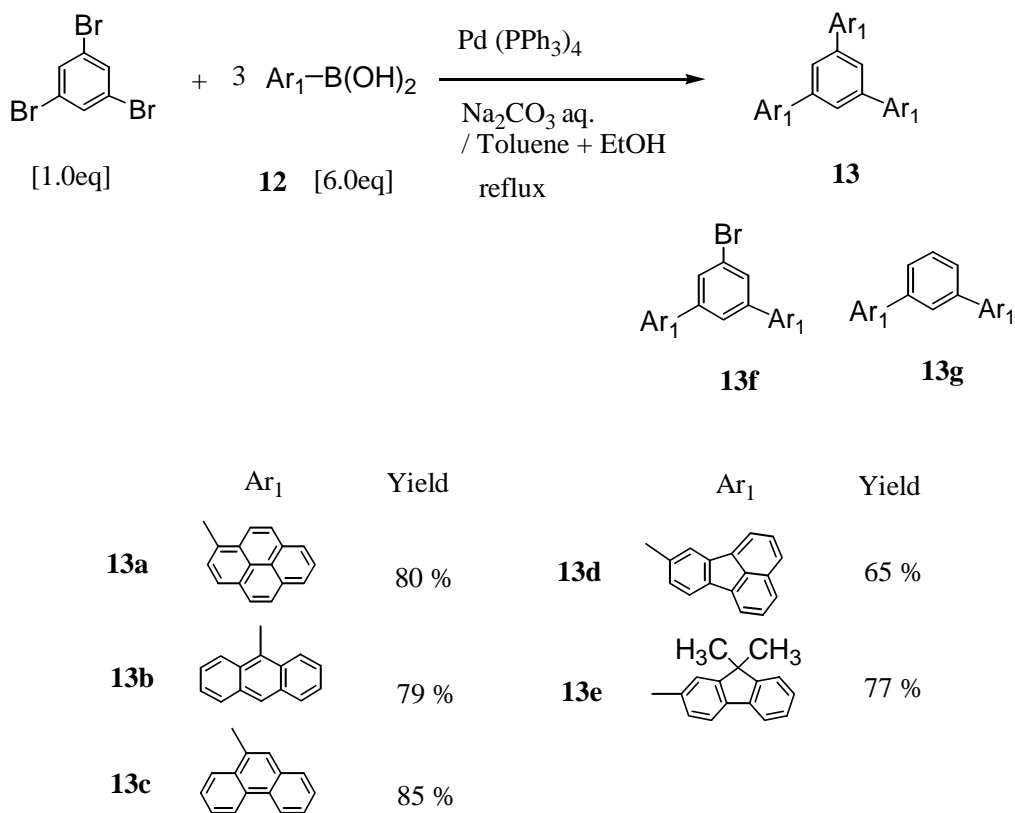
式-19 アリールボロン酸の合成 (**12a**、**12b**、**12d**、**12e**)

2-2) Suzuki Coupling 反応によるトリアリールベンゼン化合物の合成

トリアリールベンゼン **13** は、1, 3, 5-トリブロモベンゼンと対応するアリールボロン酸 **12** のパラジウム触媒クロスカップリング反応 (Suzuki Coupling 反応)^{13) 14)} で合成した。(式-20) 尚、9-フェナンスレンボロン酸 **12c** は、東京化成工業株式会社製の試薬を使用した。

1, 3, 5-トリブロモベンゼン (1.0 eq) とアリールボロン酸 **12** (6.0 eq) を塩基性条件で、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム [0] を触媒として用いカップリング反応を行い、トリアリールベンゼン **13a**、**13b**、**13c**、**13d**、**13e** を 65 %~85 %収率で得た。

本反応では、中間体であるジアリールベンゼン **13f** および **13g** の副生を抑え、目的物であるトリアリールベンゼンの収率を上げるために、アリールボロン酸を理論量の 2 倍当量使用した。**13g** はジアリール体 **13f** の臭素が還元されて生成したものである。



式-20 トリアリールベンゼンの合成 (**13a**、**13b**、**13c**、**13d**、**13e**)

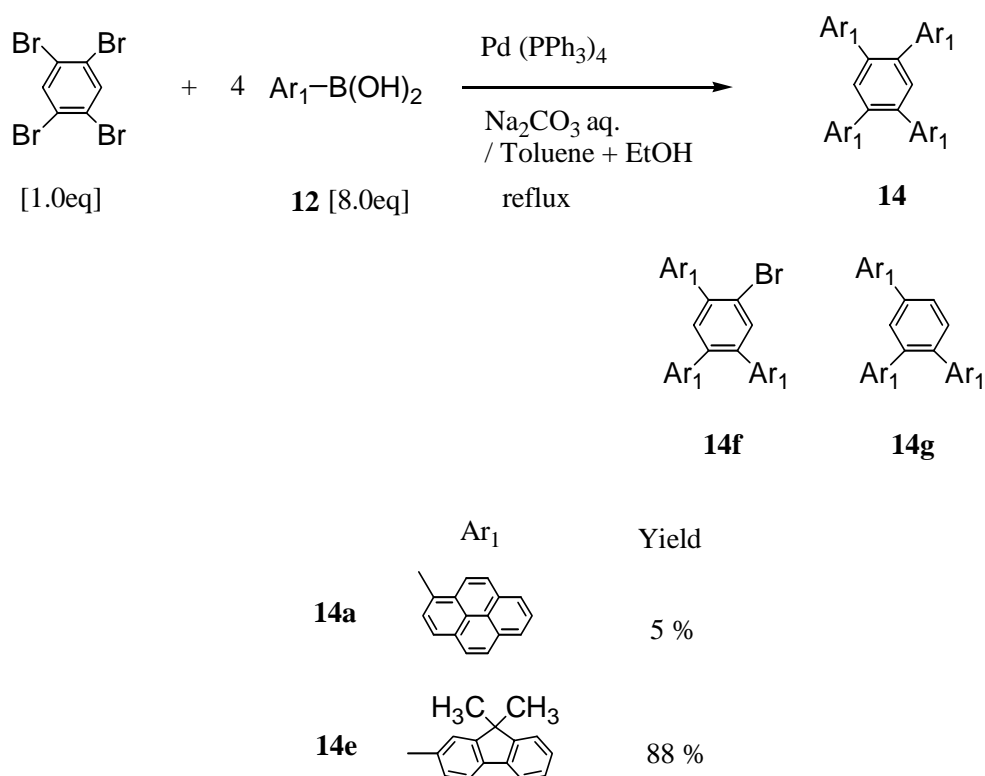
2-3) Suzuki Coupling 反応によるテトラアリールベンゼン化合物の合成

テトラアリールベンゼン化合物 **14** は、1, 2, 4, 5-テトラブロモベンゼンと対応するアリールボロン酸 **12** のパラジウム触媒クロスカップリング反応（Suzuki Coupling 反応）で合成した。（式-21）

1, 2, 4, 5-テトラブロモベンゼン（1.0 eq）とアリールボロン酸 **12**（8.0 eq）をトリアリールベンゼン **13** と同様な条件でカップリング反応を行い、テトラアリールベンゼン **14a**、**14e** をそれぞれ 5 %、88 % 収率で得た。

本反応においても、中間体であるトリアリールベンゼン **14f** および **14g** の副生を抑え、目的物であるテトラアリールベンゼンの収率を上げるために、アリールボロン酸 **12** を理論量の 2 倍当量使用した。**14g** はジアリール体 **14f** の臭素が還元されて生成したものである。

また本反応では、**14a** の収率が低かったが、これはカラム精製による単離が困難であったためで、反応自体は **14e** と同様に進行していた。



式-21 テトラアリールベンゼン化合物の合成 (**14a**、**14e**)

第3節 ポリアリールベンゼン化合物の物性

ポリアリールベンゼン化合物 **13**、**14** のガラス転移点／融点 (T_g/T_m)、酸化電位 (E_{ox})、イオン化ポテンシャル (I_p)、UV 吸収ピーク、PL 発光ピークおよび PL 発光相対強度 (Intensity) を表-9 に示す。比較のため、BABT, DTVBi, Ide 102 (ゲスト材料)、Alq₃ の値も示す。

イオン化ポテンシャル (I_p)、UV 吸収ピーク、PL 発光ピークの測定は、いずれもガラス板上にスピコートしたフィルム (膜厚 200 Å) の値である。

表-9 ポリアリールベンゼン **13**、**14** の物性

Compound	Tg / Tm ()	Eox (V)	Ip (eV)	UV	PL	
	by DSC	by CV ^{*2)}	by PESA	Peak (nm)	Peak (nm)	Intensity ^{*3)}
13a	165 / 266	0.99	5.72	357	479	3.05
13b	N.D. ^{*1)} / 405	1.17	5.74	396	456	0.32
13c	148 / 279	N. D.	6.03	306	401	0.43
13d	174 / 237	N. D.	5.99	379	478	2.14
13e	136 / 337	N. D.	6.01	317	373	2.34
14a	262 / 419	0.97	5.70	352	576	0.92
14e	N.D. / 349	1.36	5.95	317	420	4.49
B A B T	166 / 366	1.03	5.78	407	442	0.22
D T V B i	77 / 239	1.17	5.77	358	462	3.34
I d e 1 0 2	104 / 237	0.54	5.17	409	477	0.61
A l q 3	181 / 413	1.17	5.83	391	525	1.00

*1) Not detected

*2) vs Ag/Ag⁺ in 0.1M Bu₄NClO₄ solution of CH₂Cl₂

*3) Based on Alq₃ (=1.00)

3-1) ガラス転移点／融点 (T_g/T_m)

T_g は、ほとんどのトリアリールベンゼン **13** およびテトラアリールベンゼン **14** が、Ide 102 用のホスト材料として用いられている DTVBi ($T_g=77\text{ }^\circ\text{C}$) よりも高い値を示した。これらのポリアリールベンゼン **13**、**14** の中でも、特に **13a** ($T_g=165\text{ }^\circ\text{C}$)、**13d** ($T_g=174\text{ }^\circ\text{C}$) および **14a** ($T_g=262\text{ }^\circ\text{C}$) は極めて高いガラス転移点を有していた。ただ例外的に、**13b**、**14e** は T_m がそれぞれ $405\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $349\text{ }^\circ\text{C}$ と高い値を示しているにもかかわらず T_g は測定されなかった。3 置換体 **13e** において T_g が観測され、分子量も高く且つ立体的な嵩高さも増している 4 置換体 **14e** において T_g が観測されなかったことは、分子量や立体的な要因が必ずしも T_g 上昇の必要十分条件ではないことを意味していると考えられる。

3-2) 酸化電位 (E_{ox}) およびイオン化ポテンシャル (I_p)

酸化電位 (E_{ox}) は、サイクリックボルタンメトリー (CV) で測定した。

またイオン化ポテンシャル (I_p) は、理研計器 表面分析装置 AC-1 型測定装置で測定した。AC-1 とは、大気中で光電子分光法により有機材料 (薄膜または結晶) のイオン化ポテンシャル (I_p) や金属の仕事関数 (W_f) を測定する表面分析装置である。

E_{ox} は、溶液中で有機分子が電子を 1 つ放出し酸化される電極電位 (参照電極に対する電位差 V) で表される。この電極電位は、有機分子と真空空間の無限遠方の静電ポテンシャル (有機分子相内と真空中の無限遠方の電位差) を反映している。

一方、有機材料の I_p は、薄膜 (アモルファス) または結晶などの固体状態で、1 つの有機分子から 1 つの電子を真空空間の無限遠方に引き離すのに必要なエネルギー (eV) を表している。すなわち、 E_{ox} と I_p は、両方共に有機分子と真空空間の無限遠方の静電ポテンシャルを意味している。

これらの E_{ox} と I_p は、溶液状態と固体状態で測定形態は異なるが相関がとれることが知られている。有機 EL 材料はすべてアモルファス状態で試用されるため、以下の議論は I_p を用いて行うこととする。

第1章 第3節で述べたように、有機材料の I_p は、有機材料の薄膜（アモルファス）または結晶などの固体状態で有機分子間どうしの相互作用が無機材料と比べ弱いいため、個々の有機分子の **HOMO** に相当する。すなわち、ホスト材料を単独で発光層として用いた場合、ホスト材料の I_p は発光層の **HOMO** に相当する。 I_p と **HOMO** は、 I_p が大きいという事は **HOMO** が低いと云うことであり、逆に I_p が小さいという事は **HOMO** が高いという相関がある。

例えば、3層構成の有機 EL 素子を例にして詳しく述べる。図-33 に3層構成の有機 EL 素子のエネルギーダイアグラムを示す。

ホール輸送層から発光層へのホールの注入は、ホール輸送層の **HOMO** から発光層の **HOMO** に起こる。したがって、ホール輸送層から発光層へのホールの注入性はホール輸送層の **HOMO** と発光層の **HOMO** の相対的な差に依存する。つまり、ホール輸送層の **HOMO** が同じである場合、ホール輸送層から発光層へのホールの注入は、発光層の **HOMO** が高いと起こりやすく、逆に発光層の **HOMO** が低いと起こりにくい。すなわち、ホール輸送層から発光層へのホールの注入は、ホスト材料の I_p が小さいと起こりやすく、逆にホスト材料の I_p が大きいと起こりにくい。

一方、電子輸送層から発光層への電子の注入は電子輸送層の **LUMO** から発光層の **LUMO** に起こる。つまり、電子輸送層の **LUMO** が同じである場合、電子輸送層から発光層への電子の注入は、発光層の **LUMO** が低いと起こりやすく、逆に発光層の **LUMO** が高いと起こりにくい。

また、第1章 第3節で述べたように、発光層の PL の発光波長は **HOMO** と **LUMO** の差（バンドギャップ）に対応するので、発光層の **LUMO** は、発光層の **HOMO** とバンドギャップにより決まる。このように発光層の **HOMO** および **LUMO** は、ホール輸送層からのホールが発光層の **HOMO** に、また電子輸送層からの電子が発光層の **LUMO** にバランスよく注入される適正なレベルが求められる。

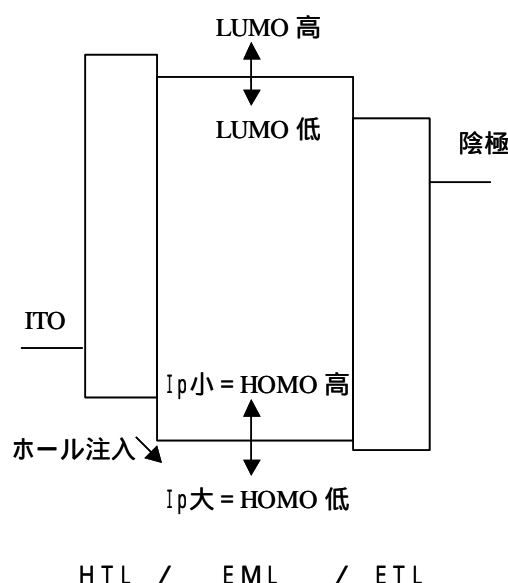


図-33 3層構成の有機EL素子のエネルギーダイアグラム

表-9 に示したポリアリールベンゼン化合物 **13**、**14** の I_p は、5.70 eV~6.03 eV の範囲内に観測された。BABT ($I_p=5.78$ eV)、DTVBi ($I_p=5.77$ eV) と比べ、**13a** ($I_p=5.72$ eV)、**13b** ($I_p=5.74$ eV)、**14a** ($I_p=5.70$ eV) が同じレベルか若干小さい値を示した。

ここで興味深いことに、3置換体と4置換体の I_p の比較では、**13a** ($I_p=5.72$ eV) と **14a** ($I_p=5.70$ eV)、**13e** ($I_p=6.01$ eV) と **14e** ($I_p=5.95$ eV) でほぼ同じ値を示している。また、ピレニル基が3置換された **13a** ($I_p=5.72$ eV) およびピレニル基が4置換された **14a** ($I_p=5.70$ eV) に対し、ピレニル基が2置換された1,3-ジピレニルベンゼンの I_p は 5.77 eV であった。すなわち、ピレニル基が4置換された **14a** の I_p とピレニル基が2置換された1,3-ジピレニルベンゼンの I_p の差は 0.07 eV であり、ベンゼン環に置換しているピレニル基の数が減少すると I_p は若干大きくなる傾向ではあるがさほど大きな変化はなかった。このことは多環縮合環がベンゼン環に置換する場合、ある一定数の置換基が置換すると I_p は飽和される傾向があることを示唆している。

3-3) UV 吸収および PL 発光特性

PL 発光ピークは、**13a** が 479 nm、**13b** が 456 nm および **13d** が 478 nm で、青色ゲスト材料の Ide 102 の PL 発光ピーク (477 nm) に比較的近かった。**13c**、**13e** および **14e** の PL 発光ピークは、それぞれ 401 nm、373 nm および 420 nm で、Ide 102 の PL 発光ピークよりも 50 nm 以上短波長であったが、**14a** の PL 発光ピークは 576 nm で、Ide 102 の PL 発光ピークよりも約 100 nm 長波長であった。

また、トリアリールベンゼン (3 置換体) とテトラアリールベンゼン (4 置換体) の PL 発光ピークの比較では、4 置換体のほうが 3 置換体よりも長波長にシフトし、ピレニル基が 3 置換された **13a** からピレニル基が 4 置換された **14a** で約 100 nm 長波長にシフトし、フルオレニル基が 3 置換された **13e** からフルオレニル基が 4 置換された **14e** で約 50 nm 長波長にシフトした。この理由として、4 置換体のほうが共役が広がるためバンドギャップが小さくなり PL 発光ピークが長波長にシフトすることが挙げられるが、ピレニル基が 3 置換された **13a** からピレニル基が 4 置換された **14a** の PL 発光ピークの長波長シフトは、非常に大きくこの効果だけとは考えにくい。**13a** と **14a** のストークスシフト (Stokes Shift) (UV 吸収ピークと PL 発光ピークの波長の差) は、**13a** が 122 nm であるのに対し **14a** は 224 nm で約 2 倍であった。

一般的に、ピレンはエキシマー (励起会合体 ; 1 つの分子が光を吸収して励起状態になると他の基底状態の分子と会合する) を形成し、このエキシマーからの発光によるエキシマー蛍光は長波長側にシフトしストークスシフトが大きくなることが知られている。例えばこのピレンのエキシマー蛍光の発光は、図-34 に示すように 2 つのピレン分子の分子間で起こる場合と、1, 3-ジピレニルプロパンにおいて見られるような同一分子内のピレン間で起こる場合がある。

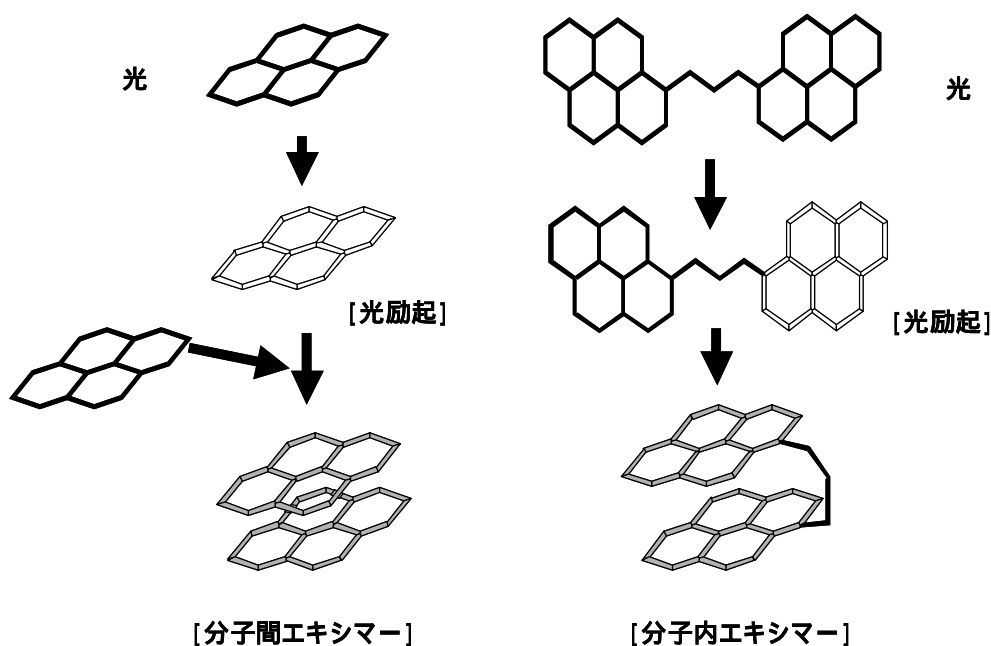
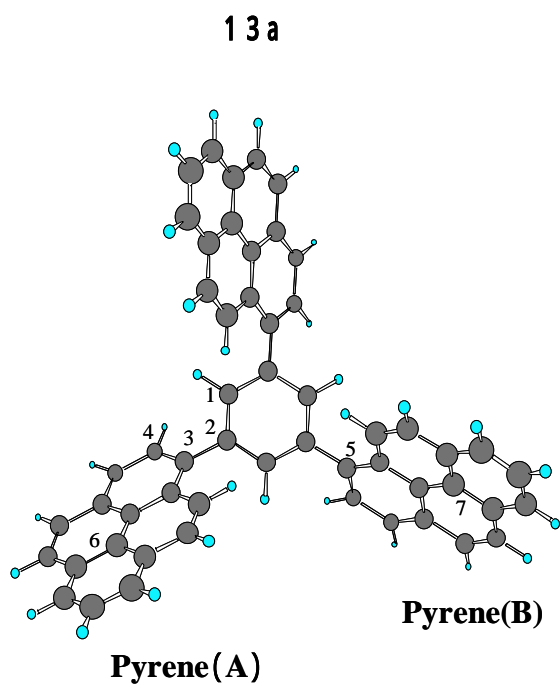


図-34 ピレンの分子間エキシマーと分子内エキシマー

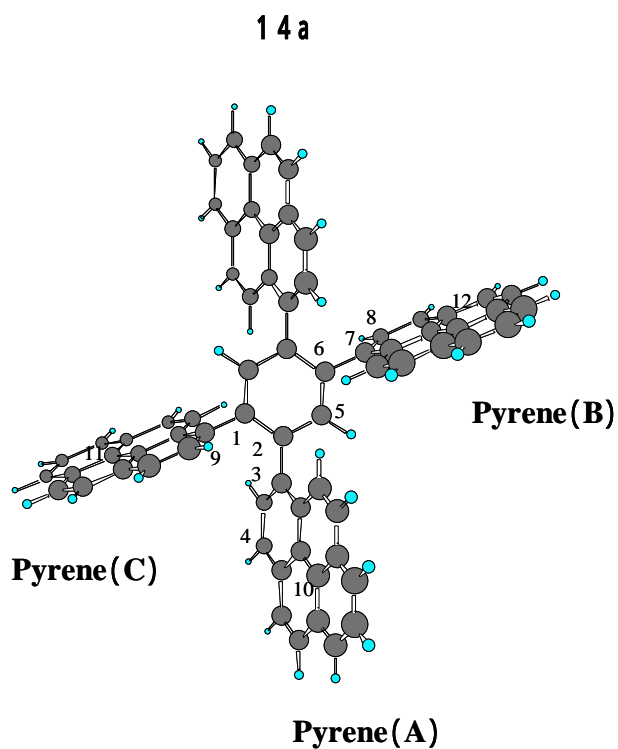
上述したことから、**14a** の異常に大きな Storks Shift は分子内のピレン環の相互作用によるエキシマー発光によるものと結論づけられる。このことは図-35 に示した **13a** と **14a** の半経験的手法 (AM-1 法) で計算した最安定構造からも強く支持されている。**13a** は、メタ位のピレン環 (A) とピレン環 (B) の面角度が 87.4° で、これらのピレン環の距離はピレン環内の C3 と C5 の距離が 4.97Å 、C6 と C7 の距離が 10.40Å である。また、**14a** はオルト位のピレン環 (A) とピレン環 (C) の面角度が 64.5° で、これらのピレン環の距離はピレン環内の C3 と C9 の距離が 2.97Å 、C10 と C11 の距離が 8.66Å である。すなわち、**14a** のほうが **13a** よりも隣接したピレン環どうしの面角度が小さくかつ距離が短いので互いに重なり合う構造を取っている。さらに **14a** は非常に嵩高い構造をとっていることから分子間でのスタッキングも取りにくいと考えられる。



Dihedral Angle
C1C2C3C4=55.7 °

Angle
Pyrene(A) & Pyrene(B)
= 87.4 °

Length
C3C5 = 4.97
C6C7 = 10.40



Dihedral Angle
C1C2C3C4=-61.5 °
C5C6C7C8=101.3 °

Angle
Pyrene(A)&Pyrene(C)
=64.5 °

Length
C3C9=2.97
C10C11 = 8.66

図－35 **13a** と **14a** の最安定構造 (AM-1)

次に、PL 発光相対強度 (Intensity) について述べる。

PL 発光相対強度は、PL 発光スペクトルの強度 (面積) を励起波長の UV 吸収 (abs.) で補正し Alq₃ (=1.00) に対する相対強度を算出し求めた。

$$[\text{PL Intensity}] = (\text{S sample} / \text{S Alq}_3) \times (\text{Abs. Alq}_3 / \text{Abs. Sample})$$

S sample : サンプルの PL 発光スペクトルの面積、

S Alq₃ : Alq₃ の PL 発光スペクトルの面積

Abs. Sample : サンプルの PL 励起波長の UV abs.

Abs. Alq₃ : Alq₃ の PL 励起波長の UV abs.

PL 発光相対強度は、BABT が 0.22 、DTVBi が 3.34 であったのに対し、**13a** は 3.05 で DTVBi と同等な値を示した。また、ポリアリーールベンゼン **13**、**14** の中で **14e** は 4.49 という高い値を示した。

トリアアリーールベンゼン **13** (3 置換体) とテトラアリーールベンゼン **14** (4 置換体) の PL 発光相対強度の比較では、**13a** (ピレニル基 3 置換体) が 3.05 で、**14a** (ピレニル 4 置換体) が 0.92 、また **13e** (フルオレニル基 3 置換体) が 2.34 で、**14e** (フルオレニル基 4 置換体) が 4.49 であり、3 置換体と 4 置換体の違いやアリーール基(縮合多環基) 種の違いによる共通性や規則性は見られなかった。したがって、ポリアリーールベンゼン **13**、**14** の PL 発光の相対強度はベンゼン環に置換している縮合多環基の固有の PL 発光特性を反映しておらず、ポリアリーールベンゼン分子の電子状態、コンフォメーション、分子間の相互作用などのトータルな特性を複雑に反映していると考えられる。

また、ゲスト材料である Ide 102 は、低濃度溶液やホスト材料にドープした状態では PL 発光強度は強いにもかかわらず、単独フィルムの PL 発光の相対強度が 0.61 と低かったのは濃度消光が起こっているためと考えられる。

第4節 ポリアリールベンゼン化合物の EL 素子特性

代表的な青色発光ゲスト材料である Ide 102 用のホスト材料として EL 素子特性を評価するために、第3節で述べたポリアリールベンゼン **13**、**14** の I_p および PL 発光ピークに着目しホスト材料として適しているポリアリールベンゼン化合物を選択した。

まず、 I_p について述べる。発光層の I_p は 第3節 3-2) で述べたように、ホール輸送層から発光層へのホールの注入のしやすさに影響する。本研究では、EL 素子のホール輸送層のホール輸送材料として DFLDPBi を用いた。

図-36 に、ホール輸送層が DFLDPBi の EL 素子のエネルギーダイアグラムを示す。ホール輸送層の DFLDPBi の I_p は 5.42 eV であることから、ホール輸送層から発光層へのホール注入をスムーズに起こさせるために、比較的この値に近い I_p を有するポリアリールベンゼン (**13**、**14**) から選択することとした。この I_p 基準から判断すると I_p が小さい **13a** ($I_p=5.72$ eV), **13b** ($I_p=5.74$ eV) および **14a** ($I_p=5.70$ eV) が、他のもの (I_p が 6.0 eV 付近) よりも適していると考えられる。

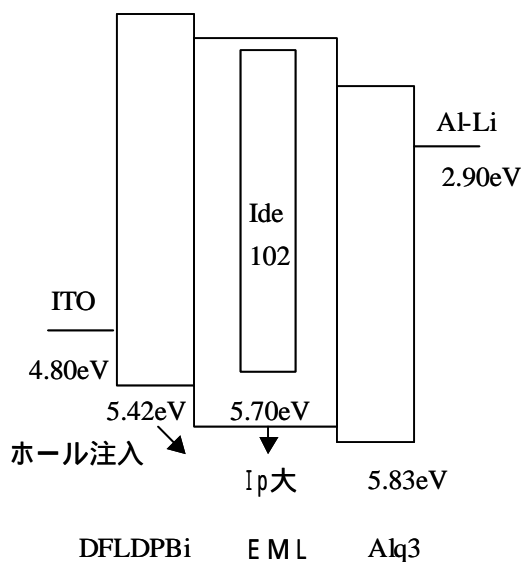


図-36 ホール輸送層が DFLDPBi の EL 素子のエネルギーダイアグラム

しかし、PL 発光ピークは第 1 節で述べたように、ゲスト材料とホスト材料のバンドギャップ (PL 発光ピーク) が近いほうがホスト材料からゲスト材料へのエネルギー移動が起こりやすいと考えられるので、Ide 102 の PL 発光ピークの 477 nm に比較的近い、**13a** (479 nm)、**13b** (456 nm)、**13d** (478 nm) が適していると考えた。さらに、Ip 基準と PL 基準から **13d** と **14a** は除外し最終的に Ide 102 用のホスト材料として **13a** と **13b** を選択し、これらの EL 素子特性を評価した。

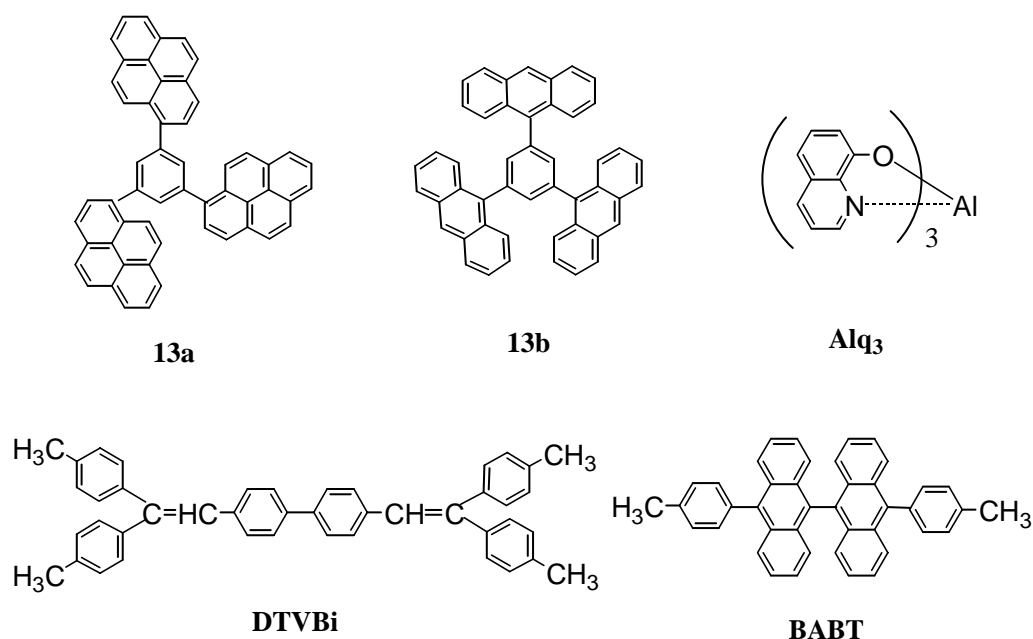
4-1) 3 層構成素子の EL 特性

EL 素子のホスト材料としての適性をみるために、**13a** と **13b** を発光層 (ゲスト材料なし) として、DTVBi および BABT と EL 素子特性を比較した。すなわち、これはホール輸送層と電子輸送層からのホストへの電荷移動のマッチングを確認するために行ったものである。

ここで作成した 3 層構成 (ITO/HTL/EML/ETL/陰極) の EL 素子を以下に述べる方法で作成した。

ガラス/ITO 基板の上に、DFLDPBi の 0.5Wt% トルエン溶液をスピンコート法で塗布し 110 Å のホール輸送層を形成した。この上にそれぞれのホスト材料 (ゲスト材料なし) を真空蒸着し 200 Å の発光層を形成し、さらに電子輸送層として Alq₃ を 400 Å 真空蒸着した。この上に、電子注入電極としてアルミニウムリチウム (リチウム濃度 1 原子%) を 120 Å、さらに陰極としてアルミニウムを 1500 Å 真空蒸着した。

(真空蒸着の条件は第 7 節 実験に記載) 図-37 に用いた有機材料の分子構造を示す。



図－37 有機材料の分子構造

さらに、窒素雰囲気中で吸水剤として酸化カルシウムを封入した保護用カバーガラスをかぶせ、アクリル樹脂系接着材で封止し、図－18 に示す構成の EL 素子を作成した。これらの EL 素子に、ITO 電極を陽極、アルミニウム電極を陰極にして直流電圧を印加し、EL 素子特性を評価した。図－38 に、EL 素子構成および EL 素子特性を示す。

印加電圧 (V) × 輝度 (cd/m²) 特性および印加電圧 (V) × 発光効率 (lm/W) 特性で **13a** が最も優れており、最大輝度は 12V 印加の時、約 20000 cd/m² で DTVBi (5000 cd/m²)、BABT (5000 cd/m²) の 4 倍の輝度だった。また、最大発光効率は 6 V 印加の時、2.1 lm/W で DTVBi (0.7 lm/W) および BABT (0.4 lm/W) よりも大幅に高い値を示した。

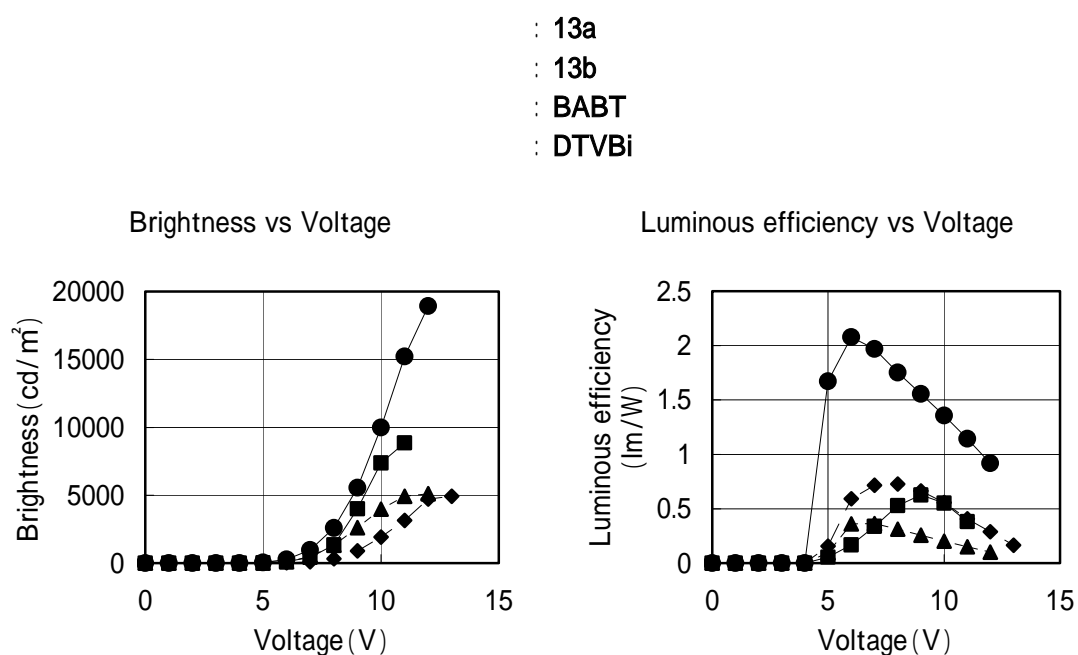
これらの結果から、**13a** はホール輸送層からホール、電子輸送層から電子を受け取りやすく、発光層内でホールおよび電子の移動性が良くかつ効率良く再結合し発光に寄与していることが推測でき、ホスト材料としても優れた特性を期待できる。

一方、**13b** は、最大輝度は 11 V 印加の時、 9000 cd/m^2 で DTVBi および BABT の約 2 倍の輝度だったが、発光効率は DTVBi と同じレベルだった。**13a** と **13b** における EL 特性の差の要因は明らかになってないが、PL 発光の相対強度が **13a** (3.05) と **13b** (0.32) で約 10 倍異なっていることが要因の 1 つになっていると考えられる。

[EL 素子構成]

Glass/ITO/DFLDPBi/ EML / Alq₃ / Al-Li / Al
 [110 Å] [200 Å] [400 Å] [120 Å] [1500 Å]

[EL 素子特性]



図－38 EL 素子構成および EL 素子特性

4-2) Ide 102 (ゲスト材料) のホスト材料としての EL 素子特性

4-1) で述べたように、**13a** が発光層 (ゲスト材料なし) として優れた EL 素子特性を示したのでこれを発光層のホスト材料として評価した。DTVBi および BABT も同様な EL 素子を作成しホスト材料としての EL 素子特性を比較した。

3 層構成 (ITO/HTL/EML/ETL/陰極) の EL 素子を以下に述べる方法で作成した。ガラス/ITO 基板上に、DFLDPBi の 0.5Wt % トルエン溶液をスピンコート法で塗布し 110 Å のホール輸送層を形成した。この上に各ホスト材料および Ide 102 (1Wt % vs ホスト材料) を共蒸着し 200 Å の発光層を形成し、さらに電子輸送層として Alq₃ を 400 Å 真空蒸着した。この上に、電子注入電極としてアルミニウムリチウム (リチウム濃度 1 原子%) を 120 Å、さらに陰極としてアルミニウムを 1500 Å 真空蒸着した。(真空蒸着の条件は第 7 節 実験に記載) 図-24 に Ide 102 の分子構造を示す。

さらに、窒素雰囲気中で吸水剤として酸化カルシウムを封入した保護用カバーガラスをかぶせ、アクリル樹脂系接着材で封止し、図-18 に示す構成の EL 素子を作成した。

これらの EL 素子に、ITO 電極を陽極、アルミニウム電極を陰極にして直流電圧を印加し、EL 素子特性を評価した。図-39 に、EL 素子構成および EL 素子特性を示す。

13a は、Ide 102 用のホスト材料として DTVBi および BABT よりも非常に優れた特性を示した。

印加電圧 (V) × 輝度 (cd/m²) 特性から、**13a** の最大輝度は 142000 cd/m² (at V=12 V, I=1550 mA/cm²) に達し、DTVBi の最大輝度の約 4 倍、BABT の最大輝度の約 6 倍の値を示した。この最大輝度は、室内で使用されている普通の白色蛍光灯の輝度がおおよそ 7000 cd/m² であるので、その約 20 倍の高い輝度である。また、発光効率および外部量子効率も DTVBi および BABT と比べ非常に高い値を示した。

また、印加電圧 (V) × 発光効率 (lm/W) 特性から、**13a** の発光効率は、最大で 12.0 lm/W (at V=3V, 輝度 4.0 cd/m²) と高い値を示した。発光輝度が 820 cd/m² (ディスプレイなどに要求される輝度よりも高い発光輝度) の時、6.0 lm/W (at V=5 V) と低い印加電圧で高い発光効率だった。

電流密度 (mA/cm²) × 外部量子効率 (%) 特性から、DTVBi は電流密度が高くなるほど外部量子効率が著しく低下するが、**13a** は発光輝度が 48000 cd/m² の時、外部量子効率が 4.6 %、発光効率が 4.0 lm/W で、さらに発光輝度が 135000 cd/m² の時、外部量子効率が 4.5 %、発光効率が 3.3 lm/W の高い値を示し、電流密度が大きく発光輝度が高い領域でも外部量子効率の低下はほとんどなく高い値を維持していた。

これらの **13a** と DTVBi、BABT の発光効率の違いについては、第 5 節 考察で詳細に述べる。

[EL素子構成]

Glass/ITO/DFLDPBi/H o s t+I d e 1 0 2 (1 %) / Alq₃ /Al-Li /Al
 [110Å] [200Å] [400Å] [120Å] [1500Å]

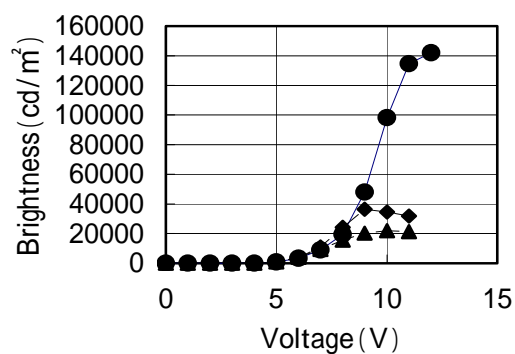
[EL素子特性]

: 13 a+ Ide102 (1%)

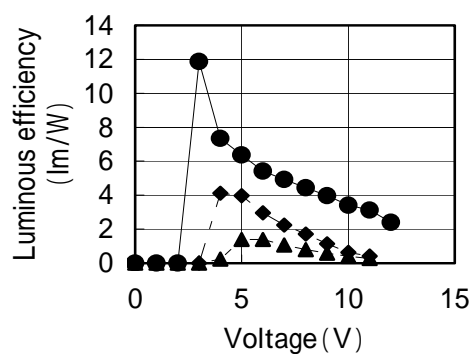
: BABT+ Ide 102 (1%)

: DTVBi + Ide 102 (1%)

Brightness vs Voltage



Luminous efficiency vs Voltage



External quantum efficiency vs Current density

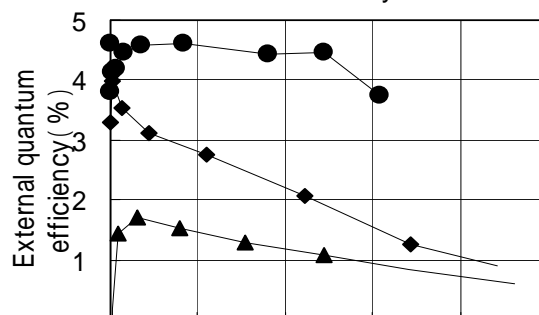


図-39 EL素子構成およびEL素子特性

これらの EL 素子の EL 発光スペクトルを図-40 に示す。 **13a** の EL 素子の発光色は青白色（水色）で、色純度は色度座標（X， Y）＝（0.19、 0.33）で、 第1章 第6節で述べた青色の NTSC 色度座標（X， Y）＝（0.14、 0.08）と比べ、特に Y の値が大きかった。 これは、 EL 発光スペクトルの 500 nm～600 nm（ホスト材料の **13a** とゲスト材料の Ide 102 の PL 発光が弱い領域）の成分が大きく、EL 発光スペクトルの全体の幅が広いためである。

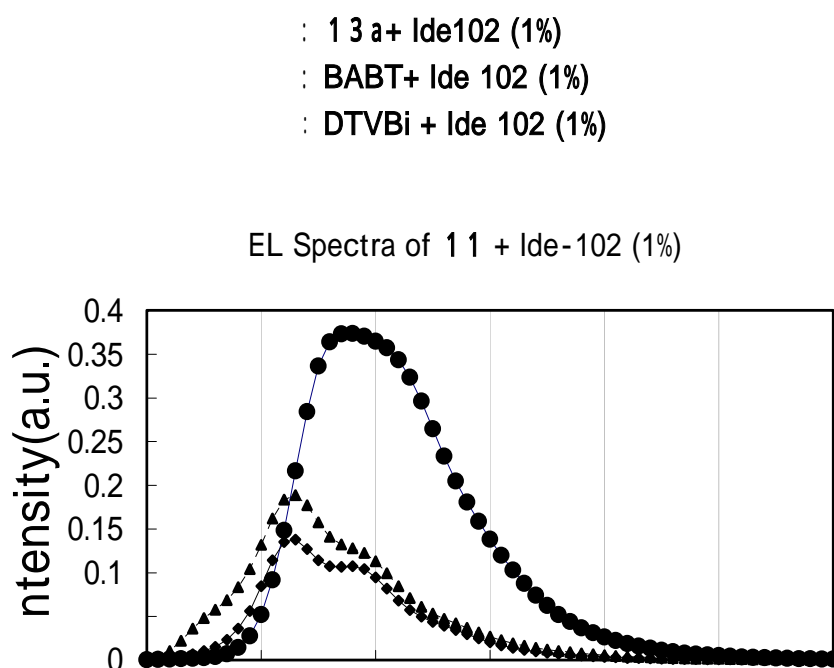


図-40 ゲスト Ide 102（1Wt %）発光層の EL 発光スペクトル

この原因として、電子輸送層の Alq₃ が EL 発光し 500 nm～600 nm のスペクトル成分を増やしていることが挙げられる。 図-41 に **13a** の EL 素子のエネルギーダイアグラムを示すが、ホスト材料の **13a** の I_p が 5.72 eV ， 電子輸送層の Alq₃ の I_p が 5.83 eV でこれらの I_p の差は 0.11eV と小さい。

一方 LUMO は、ホスト材料の **13a** が 2.15 eV , 電子輸送層の Alq₃ が 2.58 eV で、LUMO の差は 0.43 eV と大きい。いずれも相対的な値ではあるが、このエネルギーダイアグラムの場合、ホール輸送層から注入したホールがホスト材料の **13a** の HOMO を伝導し、電子輸送層の Alq₃ に注入しやすく、逆に電子は、電子輸送層の Alq₃ からホスト材料の **13a** の LUMO に注入しにくいので、ホールと電子が電子輸送層の Alq₃ 中で再結合しやすく、Alq₃ が EL 発光すると考えられる。

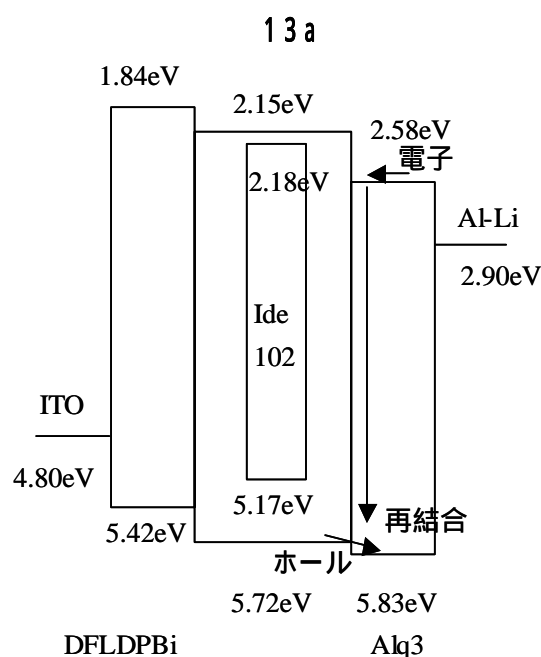


図-41 **13a** の EL 素子のエネルギーダイアグラム

次に、**13a** と DTVBi の EL 素子の耐久特性を評価した。耐久特性は EL 素子の発光時の駆動電圧や駆動電流などの駆動条件により変わるが、特に駆動電流量の影響が大きく電流量を増やすと輝度の減衰が大きくなる。ここでは、耐久条件が一定電流 ; 100 mA/cm² の比較的厳しい条件で連続発光の耐久を行った。図-42 に、**13a** と DTVBi の EL 素子の耐久特性を示す。

時間 (Hour) × 輝度 (cd/m^2) 特性から、初期輝度は電流量 $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 下で **13a** が $10000 \text{ cd}/\text{m}^2$ 、DTVBi が $3000 \text{ cd}/\text{m}^2$ であった。DTVBi は耐久開始直後から急激に輝度が減衰したのに対し、**13a** は耐久初期 (1 時間位まで) の輝度減衰はあったが、その後は輝度を保ち 12 時間後も $4000 \text{ cd}/\text{m}^2$ を維持していた。また輝度を規格化 (初期輝度 = 1.0) した時間 (Hour) × 輝度減衰率 (%) の比較では、DTVBi は 2~3 時間で初期輝度の 10% まで急速に減衰しているのに対し、**13a** は 12 時間まで初期輝度の 40% を維持していた。このように **13a** の EL 素子は、初期輝度および耐久特性が DTVBi よりも非常に優れていた。

これらの耐久特性に大きな差があった理由として、**13a** と DTVBi の耐熱性 (T_g) の違いが挙げられる。第 4 章 第 3 節で述べたが、 T_g は、**13a** が 165°C 、DTVBi が 77°C で **13a** のほうがかなり高い。有機 EL 素子の各層 (ホール輸送層、発光層、電子輸送層) は、各材料のアモルファス状態で形成されている薄膜なので熱に対する安定性は T_g の高低で比べられ、 T_g が高いほうが有利である。特に耐久時は電流を連続で流し続けるので、発生するジュール熱により熱的な負荷がかかるため、 T_g が低いものは輝度の減衰が大きく逆に T_g が高いものは輝度の減衰を抑制できると考えられる。

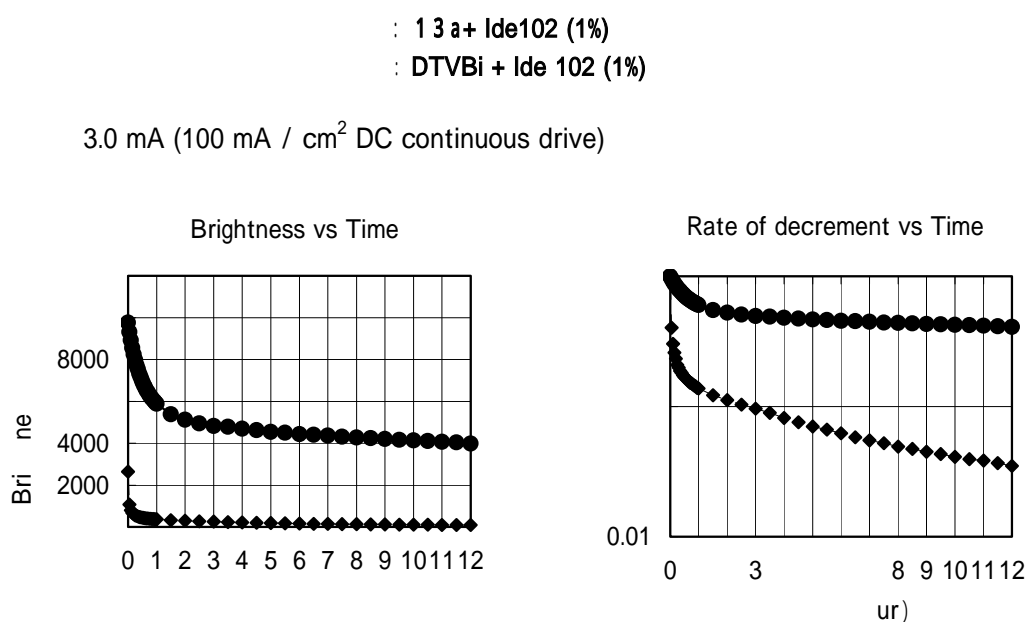


図-42 ゲスト Ide 102 (1Wt %) 発光層の EL 素子の耐久特性

第5節 考 察

13a のホスト材料と Ide 102 (1Wt %) のゲスト材料からなる発光層をもつ EL 素子の発光効率が DTVBi および BABT と比べ優れていた理由について考察する。

第1章 第5節でも述べたが、ホスト材料とゲスト材料の理想的なエネルギーダイアグラムを図-7 に示す。

各ホスト材料 **13a**、DTVBi および BABT とゲスト材料 Ide 102 のマッチングを比較するために、ゲスト材料 Ide 102 の発光層をもつ EL 素子の各有機材料の HOMO および LUMO を求めた。図-43 に、ゲスト材料 Ide 102 の発光層をもつ EL 素子のエネルギーダイアグラムを示す。

ホスト材料が BABT の EL 素子は、BABT の LUMO が Ide 102 の LUMO よりも低く、BABT と Ide 102 のマッチングがよくないため発光効率が悪かったと考えられる。一方、ホスト材料 **13a** と DTVBi の EL 素子は、図-7 に示すような理想的なエネルギーダイアグラムであり、**13a** と Ide 102 および DTVBi と Ide 102 のマッチングは両者共によいと考えられる。ところが、これらの EL 素子は発光効率に大きな差があることから、ホスト材料と Ide 102 のマッチングとは別な要因があると考えられる。

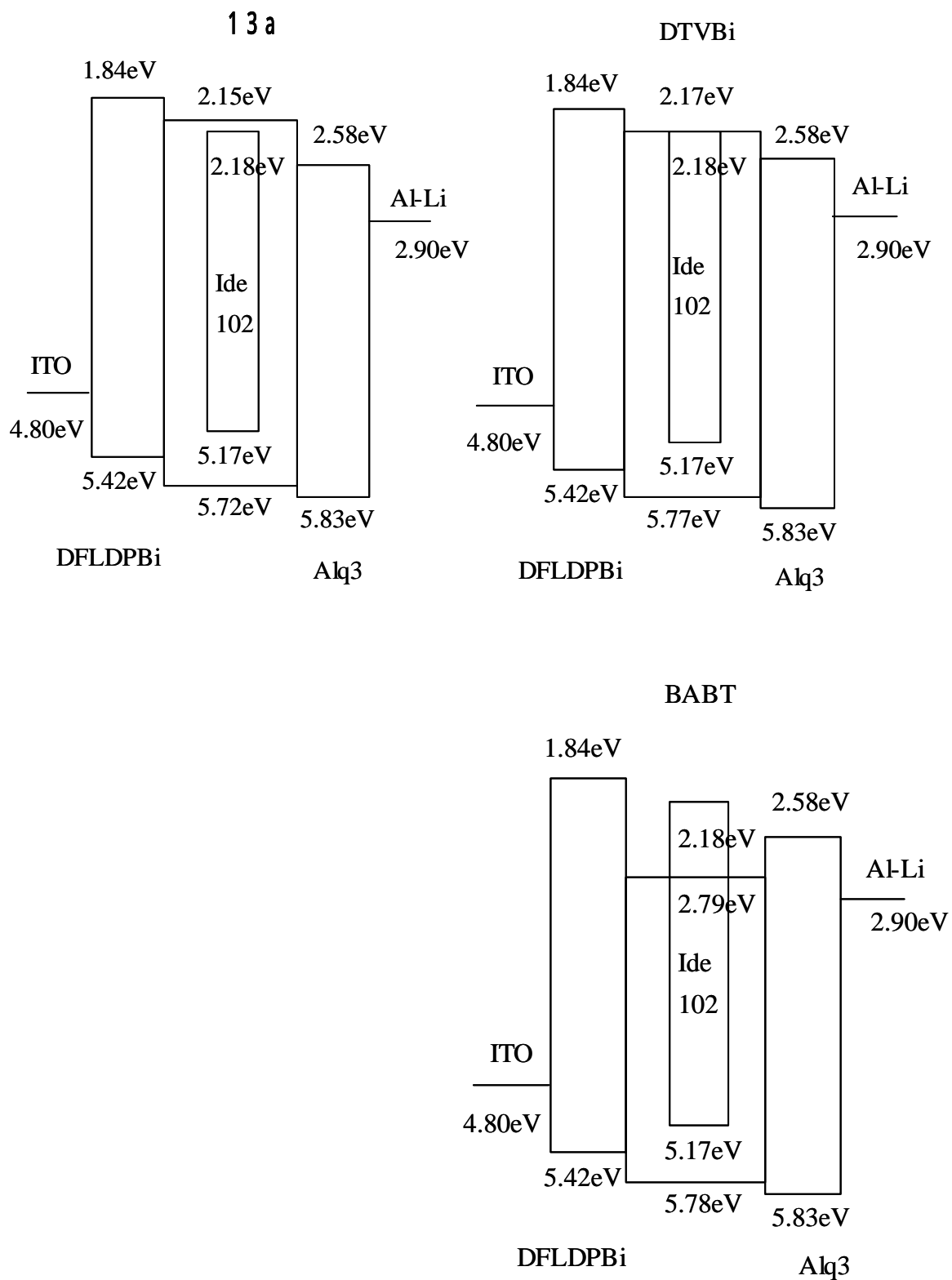
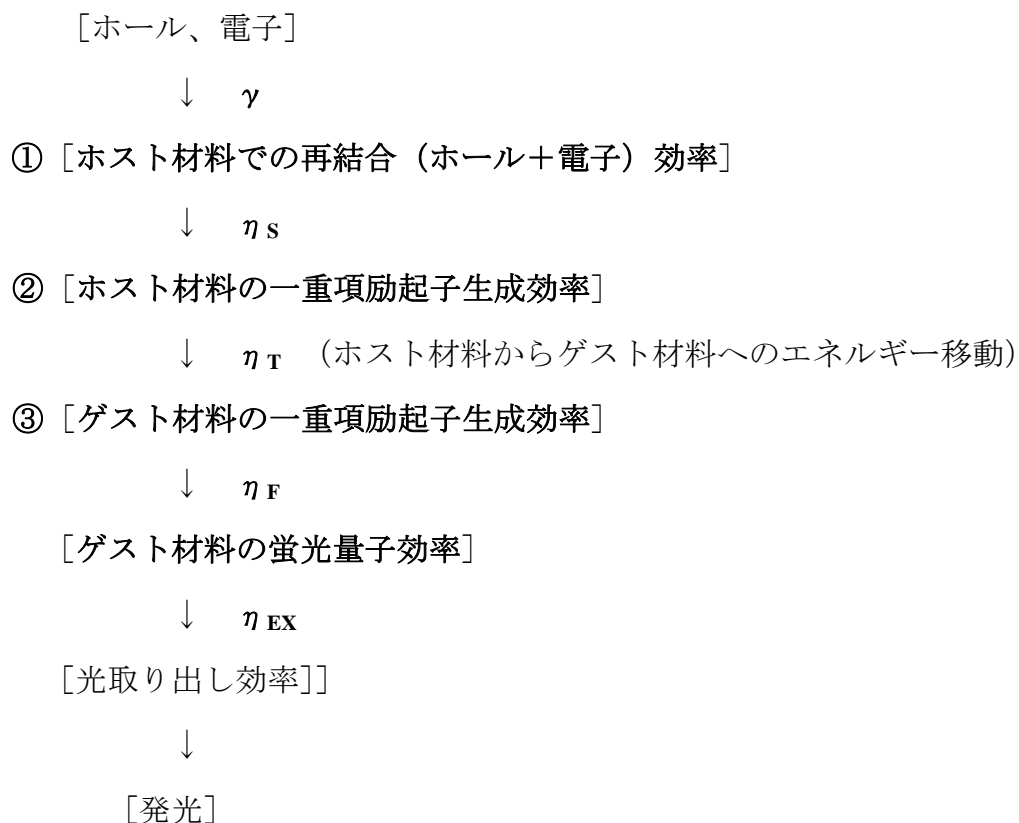


図-43 ゲスト材料 Ide 102 の発光層をもつ EL 素子のエネルギーダイアグラム

第1章 第4節で述べたが、有機 EL 素子の発光効率はいくつかの発光機構（過程）のそれぞれの効率で決まる。発光層がホスト材料と+ゲスト材料の場合の過程を図－44 に示す。これらの発光過程でホスト材料に係わる過程は①～③である。



図－44 ホスト材料とゲスト材料からなる発光層の有機発光素子の発光機構

これらの発光過程①～③で、[ゲスト材料の一重項励起子生成効率 η_T] の過程③は、ホスト材料からゲスト材料へのエネルギー移動効率、すなわちホスト材料とゲスト材料のマッチングおよびホスト材料の一重項励起子からの蛍光量子効率に依存すると考えられる。図－43 に示したエネルギーダイアグラムから、**13a** と Ide 102 および DTVBi と Ide 102 のマッチングは両者ともによいと考えられる。また、PL 発光の相対強度は、**13a** (PL intensity=3.05) と DTVBi (PL intensity=3.34) で大差ないことから、[ゲスト材料の一重項励起子生成効率 η_T] は **13a** と DTVBi でほぼ同じであると考えられる。

一方、**13a** と DTVBi の HOMO および LUMO は大差がなく、発光層のホスト材料 (**13a** または DTVBi) に注入されるホールおよび電子の数はほぼ同じである。したがって、[ホスト材料での再結合 (ホール+電子) 効率 γ] の過程①または [ホスト材料の一重項励起子生成効率 η_s] の過程②において、**13a** と DTVBi の差があると考えられる。

現在のところ明らかではないが、 $\gamma : \mathbf{13a} > \text{DTVBi}$ 、または $\eta_s : \mathbf{13a} > \text{DTVBi}$ により、**13a** と DTVBi の EL 発光効率の差が生じていると推測できる。

第6節 結 論

一重項青色発光材料用の新規ホスト材料として、縮合多環基が置換した3置換および4置換ポリアリールベンゼン化合物 (**13**、**14**) を合成し、物性および素子特性の評価を行った。

T_g は、ポリアリールベンゼン **13**、**14** のほとんどのものが Ide 102 用のホスト材料として用いられている DTVBi (T_g=77 °C) よりも高い値を示した。特に、**13a** (T_g=165 °C)、**13d** (T_g=174 °C) および **14a** (T_g=262 °C) が高い値を有していた。

PL 発光相対強度は、DTVBi が 3.34、BABT が 0.22 であったのに対し、**13a** は 3.05 で DTVBi と同等な値を示した。また、**14e** は 4.49 という最も高い値を示した。

ゲスト材料として青色発光の Ide 102 を用い、ホスト材料として **13a** を用いた EL 素子特性を代表的な青色発光のホスト材料である DTVBi および BABT を用いた素子と比較した結果、**13a** の最大輝度は 142000 cd/m² に達し、最大発光効率は 12.0 lm/W、外部量子効率は 4.6% で DTVBi、BABT をはるかに上回る特性だった。**13a** の外部量子効率は、一重項発光材料の理論限界発光効率 (5%) をほぼ達成した。さらに、**13a** の素子は発光輝度が 135000 cd/m² の時、発光効率が 3.3 lm/W、外部量子効率が 4.5% という高い値を示し、電流密度が大きく発光輝度が高い領域でも発光効率や外部量子効率の低下がほとんどない優れた特性を有していた。

また、**13a** の素子の発光色は青白色で、色純度は色度座標 (X, Y) = (0.19、0.33) で青色の NTSC 色度座標 (X, Y) = (0.14、0.08) よりも Y の値が特に大きかった。これは EL 発光スペクトルの 500 nm～600 nm (ホスト材料の **13a** とゲスト材料の Ide 102 の PL 発光が弱い領域) の成分が大きく EL 発光スペクトルの全体の幅が広いためであり、この一因として電子輸送層の Alq₃ が EL 発光している可能性があることを述べた。

さらに、**13a** と DTVBi の素子の耐久特性を比較した結果、DTVBi は 2～3 時間で初期輝度の 10% まで急速に減衰しているのに対し、**13a** は 12 時間まで初期輝度の 40% を維持しており、耐久特性においても DTVBi よりも非常に優れていた。この

理由として、**13a** の耐熱性 (T_g) が DTVBi よりも高いことを挙げた。

また、ホスト材料として **13a** および DTVBi を用いた素子の発光効率の大きな差は、発光層（ホスト材料）での再結合（ホール+電子）効率 γ 、またはホスト材料の一重項励起子生成効率 η_s の差によるものと推測した。

第7節 実験

本論文に記載のガラス転移点 (T_g) および融点 (T_m) は、PERKIN ELMER Pyris 1 型測定装置で測定した。酸化電位 (E_{ox}) は、サイクリックボルタンメトリー (CV) BAS 100B/W MF-9094 型測定装置で測定した。イオン化ポテンシャル (I_p) は、理研計器 表面分析装置 PESA 型測定装置で測定した。UV 吸収スペクトルは、HITACHI U-3010 型測定装置で測定した。PL 発光スペクトルは、HITACHI F-4500 型測定装置で測定した。質量スペクトル (EI-HRMS) は、JEOL JMS-01SG-2 型測定装置で測定した。 1H および ^{13}C NMR スペクトルは、JEOL JNX-EX 400 または JEOL JNM-ECA 400 型装置を用い、TMS (テトラメチルシラン) を内部標準として、400 MHz で測定した。カラムクロマトグラフィーに用いたシリカゲルは Merck 60 を用い、薄層クロマトグラフィーは Merck 60 F 254 シリカゲル板を用いた。

EL 素子の透明基板は、日本板ガラス ITO ガラス (表面抵抗 $15 \Omega/\text{cm}^2$, 膜厚 1200 \AA) を用いた。EL 素子は、ULVAC VPC-410A 型真空蒸着装置で作成した。有機材料は、 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の真空度で $2 \sim 3 \text{ \AA}/\text{秒}$ の速度で真空蒸着した。HOST 材料と Ide 102 (1.0Wt%) の共蒸着は、ゲスト材料の蒸着速度/HOST 材料の蒸着速度の比が $1/100$ で真空蒸着した。陰極電極は、 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の真空度で $10 \sim 12 \text{ \AA}/\text{秒}$ の速度で真空蒸着した。EL 素子の発光輝度は、TOPCON LUMINANCE COLORIMETER BM-7 型測定装置を用いた。EL 素子の発光スペクトルおよび色度座標は、大塚電子 Photol MCPD-7000 型測定装置を用いた。

7-1) アリールボロン酸 **12** の合成

アリールボロン酸 **12** は、対応するアリールブロミドから合成した。一般的操作は、乾燥ジエチルエーテル中、アリールブロミドに、窒素雰囲気下で、 -78°C にて 1.2 当量の *n*-ブチルリチウムの 1.6M ヘキサン溶液を滴下し、室温で 1 時間攪拌した後、 -78°C にて 1.8 当量のトリメチルボラートを滴下し、室温で 24 時間攪拌した。さらに、氷水の外浴で冷却し 30 当量の 2N 塩酸水を加え、室温で 24 時間攪拌した。反応終了後、有機層を酢酸エチルで抽出し、水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を減圧留去し、残渣に *n*-ヘキサンを加えることにより、アリールボロン酸 **12a**、**12b**、**12d**、**12e** の結晶を得た。

12a : yellow crystals; yield 70%; Tm: 310°C ; ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 5.02 (s, 2OH, exchanged with D_2O), 8.02-8.28 (m, 8H), 8.70 (d, 1H, $J=9.6$ Hz).

12b : yellow crystals; yield 78%; Tm: 104°C ; ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 5.13 (dd, 2OH, $J=6.8$ Hz, 2.8 Hz, exchanged with D_2O), 7.45-7.52 (m, 4H), 8.03 (dd, 2H, $J=6.8$ Hz, 2 Hz), 8.12 (d, 2H, $J=8.4$ Hz), 8.46 (s, 1H).

12d : yellow crystals; yield 77%; Tm: 268°C ; ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 4.89 (s, 2OH, exchanged with D_2O), 7.38-7.41 (m, 1H), 7.65-7.69 (m, 1H), 7.90-8.01 (m, 6H), 8.40 (d, 1H, $J=8.0$ Hz).

12e : white crystals; yield 72%; Tm: 300°C ; ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 1.51 (s, 2OH, exchanged with D_2O), 1.63 (s, 6H), 7.38-7.42 (m, 2H), 7.50-7.53 (m, 1H), 7.83-7.86 (m, 1H), 7.91 (d, 1H, $J=8.0$ Hz), 8.33 (dd, 2H, $J=6.8$ Hz, 3.4 Hz).

7-2) 1, 3, 5-トリブロモベンゼンと 1-ピレンボロン酸 **12a** のパラジウム触媒クロスカップリング反応

トルエン (330 ml) とエタノール (170 ml) の混合溶媒中、3.5g (11.1 mmol) の 1, 3, 5-トリブロモベンゼンと 16.4 g (66.6 mmol) の 1-ピレンボロン酸 **12a** に、窒素雰囲気下で、66 g (623 mmol) の炭酸ナトリウムの水 (330 ml) 溶液を滴下し、次いで 1.9 g (1.67 mmol) のテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) を

添加した後、2 時間加熱還流した。反応終了後、有機層をクロロホルムで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を減圧留去し、残渣を *n*-ヘキサンとトルエン (3 : 1、体積比) の混合溶媒を展開溶媒として用いシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、6.0 g の 1, 3, 5-トリス (1-ピレニル) ベンゼン **13a** を得た。

13a : white crystals; yield 80%; T_m: 266°C; EI HRMS *m/z* 678.2348, calculated for C₅₄H₃₀, M=678.2340. ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 8.02 (dd, 3H, J=8 Hz, 8Hz), 8.09 (s, 3H), 8.12-8.16 (m, 9H), 8.20 (dd, 6H, J=6.3 Hz, 6.3 Hz), 8.29 (dd, 6H, J=14.0 Hz, 8.0 Hz), 8.60 (d, 3H, J=10.0 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm): 141.4, 137.1, 131.6, 131.4, 130.9, 130.8, 128.6, 127.8, 127.7, 127.5, 127.3, 126.0, 125.2, 125.0, 124.9, 124.7.

7-3) 1, 3, 5-トリブロモベンゼンと 9-アントラセンボロン酸 **12b** のパラジウム触媒クロスカップリング反応

トルエン (100 ml) とエタノール (50 ml) の混合溶媒中、1.0 g (3.18 mmol) の 1, 3, 5-トリブロモベンゼンと 4.2 g (19.1 mmol) の 9-アントラセンボロン酸 **12b** に、窒素雰囲気下で、20 g (188 mmol) の炭酸ナトリウムの水 (100 ml) 溶液を滴下し、次いで 0.55 g (0.48 mmol) のテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) を添加した後、5 時間加熱還流した。反応終了後、有機層をクロロホルムで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を減圧留去し、残渣を *n*-ヘキサンとトルエン (4 : 1、体積比) の混合溶媒を展開溶媒として用いシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、1.52 g の 1, 3, 5-トリス (9-アントラセニル) ベンゼン **13b** を得た。

13b : white crystals; yield 79%; T_m: 405°C; EI HRMS *m/z* 606.2348, calculated for C₄₈H₃₀, M=606.2340. ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 7.47-7.55 (m, 12H), 7.76 (s, 3H), 8.05 (d, 6H, J=8.4 Hz), 8.18 (d, 6H, J=8.4 Hz), 8.50 (s, 3H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm): 138.8, 136.1, 133.6, 131.4, 130.2, 129.0, 128.5, 128.1, 126.9, 126.5, 125.7, 125.2, 125.0.

7-4) 1, 3, 5-トリブロモベンゼンと 9-フェナンスレンボロン酸 **12c** のパラジウム触媒クロスカップリング反応

トルエン (100 ml) とエタノール (50 ml) の混合溶媒中、1.0 g (3.18 mmol) の 1, 3, 5-トリブロモベンゼンと 4.2 g (19.1 mmol) の 9-フェナンスレンボロン酸 **12c** (東京化成工業株式会社製) に、窒素雰囲気下で、20 g (188 mmol) の炭酸ナトリウムの水 (100 ml) 溶液を滴下し、次いで 0.55 g (0.48 mmol) のテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) を添加した後、3 時間加熱還流した。反応終了後、有機層をクロロホルムで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を減圧留去し、残渣を n-ヘキサンとトルエン (4 : 1、体積比) の混合溶媒を展開溶媒として用いシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、1.64 g の 1, 3, 5-トリス (9-フェナンスレニル) ベンゼン **13c** を得た。

13c : white crystals; yield 85%; Tm: 279°C; EI HRMS m/z 606.2348, calculated for C₄₈H₃₀, M=606.2340. ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 7.61-7.72 (m, 12H), 7.92 (dd, 9H, J=10 Hz, J=10 Hz), 8.29 (d, 3H, J=8.4 Hz), 8.73 (d, 3H, J=8.0 Hz), 8.80 (d, 3H, J=8.0 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm): 140.9, 138.2, 131.5, 131.0, 130.7, 130.0, 128.6, 127.9, 126.8, 126.6, 126.5, 126.2, 122.9, 122.5.

7-5) 1, 3, 5-トリブロモベンゼンと 8-フルオランテンボロン酸 **12d** のパラジウム触媒クロスカップリング反応

トルエン (100 ml) とエタノール (50 ml) の混合溶媒中、1.0 g (3.18 mmol) の 1, 3, 5-トリブロモベンゼンと 4.7 g (19.1 mmol) の 8-フルオランテンボロン酸 **12d** に、窒素雰囲気下で、20 g (188 mmol) の炭酸ナトリウムの水 (100 ml) 溶液を滴下し、次いで 0.55 g (0.48 mmol) のテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) を添加した後、4 時間加熱還流した。反応終了後、有機層をクロロホルムで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を減圧留去し、残渣を n-ヘキサンとトルエン (2.5 : 1、体積比) の混合溶媒を展開溶媒として用いシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、1.40 g の 1, 3, 5-トリス (8-フルオランテニル) ベンゼン **13d** を得た。

13d : white crystals; yield 65%; Tm: : 237°C; EI HRMS m/z 678.2426, calculated for C₅₄H₃₀, M=678.2340. ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 7.38-7.42 (m, 6H), 7.65-7.69 (m, 3H), 7.84 (d, 3H, J=7.2 Hz), 7.92-7.99 (m, 12H), 8.05 (d, 3H, J=7.2 Hz), 8.18 (d, 3H, J=8.8 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm): 140.1, 139.6, 139.5, 139.0, 137.2, 136.7, 132.8, 131.1, 129.0, 128.4, 128.3, 127.6, 127.5, 125.5, 121.5, 120.1, 120.0.

7-6) 1, 3, 5-トリブロモベンゼンと 2- (9, 9-ジメチル) フルオレンボロン酸 **12e** のパラジウム触媒クロスカップリング反応

トルエン (200 ml) とエタノール (100 ml) の混合溶媒中、2.0 g (6.35 mmol) の 1, 3, 5-トリブロモベンゼンと 9.1 g (38.2 mmol) の 2- (9, 9-ジメチル) フルオレンボロン酸 **12e** に、窒素雰囲気下で、40 g (377 mmol) の炭酸ナトリウムの水 (200 ml) 溶液を滴下し、次いで 1.10 g (0.95 mmol) のテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) を添加した後、2 時間加熱還流した。反応終了後、有機層をクロロホルムで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を減圧留去し、残渣を n-ヘキサンとトルエン (3 : 1、体積比) の混合溶媒を展開溶媒として用いシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、3.20 g の 1, 3, 5-トリス [2- (9, 9-ジメチル) フルオレニル] ベンゼン **13e** を得た。

13e : white crystals; yield 77%; Tm: 337°C; EI HRMS m/z 654.3287, calculated for C₅₁H₄₂, M=654.3276. ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 2.17 (s, 18H), 7.33-7.39 (m, 6H), 7.47 (d, 3H, J=8.0 Hz), 7.72-7.80 (m, 9H), 7.85 (d, 3H, J=8.0 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm): 154.3, 153.9, 142.9, 140.4, 138.7, 127.3, 127.0, 126.5, 125.3, 122.6, 121.7, 120.3, 120.1, 47.1, 27.3.

7-7) 1, 2, 4, 5-テトラブロモベンゼンと 1-ピレンボロン酸 **12a** のパラジウム触媒クロスカップリング反応

トルエン (350 ml) とエタノール (180 ml) の混合溶媒中、3.5 g (8.89 mmol) の 1, 2, 4, 5-テトラブロモベンゼンと 17.5 g (71.1 mmol) の 1-ピレンボロン酸 **12a**

に、窒素雰囲気下で、70 g (660 mmol) の炭酸ナトリウムの水 (350 ml) 溶液を滴下し、次いで 2.1 g (1.82 mmol) のテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) を添加した後、6 時間加熱還流した。反応終了後、有機層をクロロホルムで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を減圧留去し、残渣を *n*-ヘキサンとトルエン (2 : 1、体積比) の混合溶媒を展開溶媒として用いシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、0.39 g の 1, 2, 4, 5-テトラキス (1-ピレニル) ベンゼン **14a** を得た。

14a : orange crystals; yield 5%; Tm: 419 °C, EI HRMS m/z 878.2966, calculated for $C_{70}H_{38}$, $M=878.2974$. 1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 8.01-8.10 (m, 8H), 8.20-8.29 (m, 14H), 8.33-8.40 (m, 10H), 8.49-8.58 (m, 6H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 141.4, 137.1, 130.7, 128.6, 128.2, 127.8, 127.4, 127.2, 127.0, 126.8, 125.6, 125.3, 125.1, 124.8, 124.5, 124.4.

7-8) 1, 2, 4, 5-テトラブロモベンゼンと 2- (9, 9-ジメチル) フルオレンボロン酸 **12e** のパラジウム触媒クロスカップリング反応

トルエン (100 ml) とエタノール (50 ml) の混合溶媒中、1.0 g (2.54 mmol) の 1, 2, 4, 5-テトラブロモベンゼンと 4.8 g (20.2 mmol) の 2- (9, 9-ジメチル) フルオレンボロン酸 **12e** に、窒素雰囲気下で、20 g (188 mmol) の炭酸ナトリウムの水 (100 ml) 溶液を滴下し、次いで 0.59 g (0.51 mmol) のテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) を添加した後、3 時間加熱還流した。反応終了後、有機層をクロロホルムで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を減圧留去し、残渣を *n*-ヘキサンとトルエン (2.5 : 1、体積比) の混合溶媒を展開溶媒として用いシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、1.90 g の 1, 2, 4, 5-テトラキス [2- (9, 9-ジメチル) フルオレニル] ベンゼン **14e** を得た。

14e : white crystals; yield 88% ; Tm: 349 °C; EI HRMS m/z 846.4226, calculated for $C_{66}H_{54}$, $M=846.4212$. 1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 2.17 (s, 24H), 7.31-7.35 (m,

10H), 7.61 (d, 8H, J=8.0 Hz), 7.65 (d, 8H, J=6.8 Hz), 7.79 (s, 4H). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm): 153.7, 153.3, 140.3, 140.1, 138.8, 137.6, 132.2, 128.6, 127.0, 126.8, 124.7, 122.4, 119.9, 119.5, 46.6, 27.0.

参考文献

- 1) C.W. Tang and S.A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
- 2) Y. Sato, *Molecular Electronics and Bioelectronics.*, **11**, 86 (2000).
- 3) W. Yu, J. Pei, W. Huang, and A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **12**, 828 (2000).
- 4) L. Chan, H. Yeh, and C. Chen, *Adv. Mater.*, **13**, 1637 (2001).
- 5) Y. Kim, D. Shin, S. Kim, C. Ko, H. Yu, Y. Chae, and S. Kwon, *Adv. Mater.*, **13**, 1690 (2001).
- 6) H. Tokailin, M. Matsuura, H. Higashi, C. Hosokawa, and T. Kusumoto, *Proc. SPIE*, **38**, 1910 (1993).
- 7) C. Hosokawa, H. Higashi, H. Nakamura, and T. Kusumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3853 (1995).
- 8) C. Hosokawa, M. Matsuura, M. Eida, K. Fukuoka, N. Nakamura, and T. Kusumoto, *J. SID.*, **5**, 331 (1997).
- 9) M. Matsuura, M. Eida, M. Funahashi, K. Fukuoka, H. Tokailin, C. Hosokawa, and T. Kusumoto, *Proc. of IDW 97*, 581 (1997).
- 10) S. A. VanSlyk, P. S. Bryan, and C. W. Tang, *Proceedings of Inorganic and Organic Electroluminescence/EL 96 Berlin, Germany*, 196 (1996).
- 11) T. Inoue and K. Nakaya, US Patent 5635308 (1997).
- 12) J. Shi and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 3201 (2002).
- 13) N. Miura, T. Yanagi, and A. Suzuki, *Synth. Commun.*, **11**, 513 (1981).
- 14) N. Miyaura and A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **95**, 2457 (1995).

第5章 総 括

有機 EL 素子は、次世代の自発光型のフルカラーディスプレイとしての応用が注目されているが、有機 EL 素子の発光効率、発光色の色純度、発光寿命などの特性はまだ十分に満足できるものではない。これらの素子特性を決定する因子は、使用する有機材料の性能がほとんどの部分を決定すると云っても過言ではなく、有機材料の更なる研究開発が必要である。特に、高色純度な R、G、B 発光をもつ色再現性が良いフルカラーディスプレイを実現するためには、R、G、B の色純度が優れ、発光効率が高い発光材料が必要となる。このような状況をふまえ、著者は、有機 EL 材料としての新規な一重項発光材料および一重項青色発光材料用新規ホスト材料の合成とそれらを用いた EL 素子特性の研究を行った。

第2章および第3章では、有機 EL 材料としての新規な一重項発光材料として複素環化合物に着目し、複素環の特性を利用した発光材料の研究を行った。

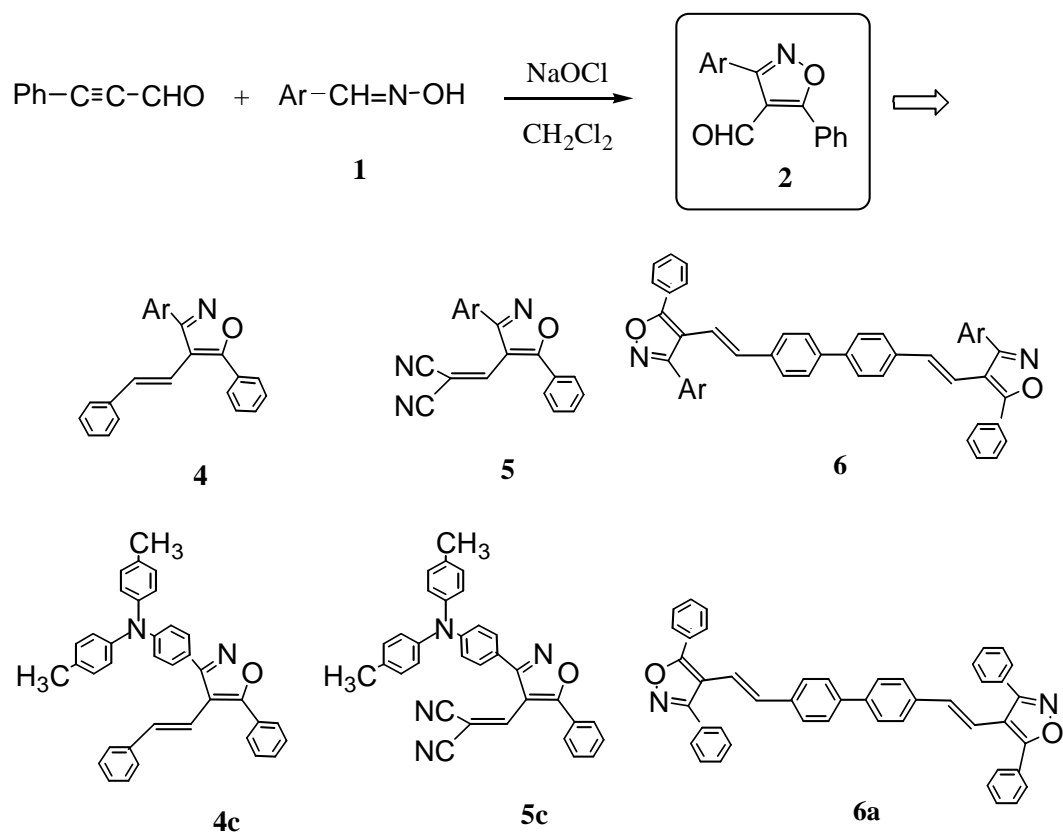
発光材料の発光波長は、そのバンドギャップ (HOMO と LUMO のエネルギーの差) により決定される。バンドギャップは、発光材料分子がもつ電子ドナー性基、電子アクセプター性基などの置換基や共役長などに依存して変化するが、これらの置換基や共役長と PL 発光ピークとの関係を明らかにした。

第2章では、1, 2-オキサゾール骨格を有する複素環化合物に着目し、1, 2-オキサゾール体 **2** を中間体として種々の置換基をもつ 1, 2-オキサゾール化合物 (**4**、**5**、**6**) を合成し (式-22)、これらの物性および EL 素子特性の評価を行った。強い電子アクセプター性基であるジシアノエチニル基が置換された **5c** の固体の PL 発光ピーク (650 nm) は、**4c** の固体の PL 発光ピーク (430 nm) よりも 220 nm 長波長にシフトし、置換基の Push-Pull 効果が PL 発光ピークに大きな影響を及ぼすことを明らかにした。

4c および **6a** は比較的高い PL 発光相対強度 (それぞれ 0.82、3.37 vs Alq₃) を有していたが、**4c** をゲスト材料として用いた EL 素子特性は十分ではなかった。これは **4c** が発光層中で分子間相互作用により発光輝度の低下を起こしていることが原因であると考えた。さらに立体的に嵩高い置換基を導入して分子間相互作用が起

こりにくい分子設計が今後必要であると考えられる。

また電子輸送層として、**6a** と代表的な電子輸送材料である OXD-7 の EL 素子特性を比較した結果、**6a** は低い印加電圧で EL 発光が観測され高い最大発光輝度を示し **6a** が電子輸送材料として有望であることが示唆された。また **6a** を電子輸送層として用いた EL 素子のエネルギーダイアグラムから、電子輸送層の HOMO を下げ、発光層から電子輸送層へのホール注入を抑制することにより、外部量子効率をさらに向上できる可能性が示唆された。したがって電子輸送層の HOMO を下げるような分子設計がさらに望まれる。



式-22 1, 2-オキサゾール化合物 (**4**、**5**、**6**) の合成

第3章では、1, 3, 4-チアジアゾール 2 量体である 2, 2'-ビ- [1, 3, 4]-チアジアゾール骨格を有する複素環化合物に着目し、これらの合成、物性および素子特性の評価を行った。図-45 に示すように、**10**、**11a**、**11b** の PL 発光ピークおよび EL 発光ピークは置換基や共役長により大きく変化し、EL の発光色はゲスト材料として、**11a** を用いた素子が青色、**10** を用いた素子が緑色、**11b** を単独で発光層として用いた素子が赤色であり、置換基により発光色が異なる EL 素子が得られた。

11a をゲスト材料として用いた青色発光の素子の色純度は (X, Y) = (0.15, 0.16) で NTSC Blue (X, Y) = (0.14, 0.08) に近い値を示し、**11a** が高色純度な青色発光材料であることを見出した。

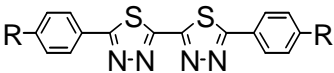
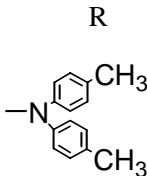
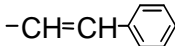
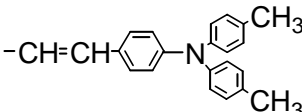
		PL (peak)	EL (peak)
			
10		561 nm	540 nm (0.5Wt% dope)
11a		465 nm	460 nm (5 Wt% dope)
11b		611 nm	610 nm (100%)

図-45 2, 2'-ビ- [1, 3, 4]-チアジアゾール化合物の EL 発光ピーク

上述したように、複素環化合物は高い蛍光性を有するものが多く、さらに複素環の電子アクセプター性や電子ドナー性などが比較的容易に予測できるので複素環化合物の蛍光の発光波長をコントロールしやすい。また電子アクセプター性を有する複素環化合物が高い電子輸送性を兼ね備えており、複素環化合物が有機 EL 材料として高い可能性があることを明らかにした。

第4章では、一重項青色発光材料用の新規ホスト材料として、縮合多環基が置換した3置換および4置換ポリアリールベンゼン化合物 (**13**、**14**) を合成し物性および素子特性の評価を行った。(図-46)

ゲスト材料として青色発光材料である Ide 102 を用い、ホスト材料として **13a** と代表的な青色発光のホスト材料である DTVBi および BABT の EL 素子特性を比較した結果、**13a** は最大発光輝度、最大発光効率および耐久性において DTVBi および BABT よりも非常に優れた特性を示し、**13a** が青色発光のホスト材料として極めて有望であることが示唆された。特に、**13a** の外部量子効率は 4.6%を示し、一重項発光材料の理論限界発光効率 (5%) にほぼ達した。また **13a** をホスト材料として用いた素子の発光色は青白色で、色純度は色度座標 (X, Y) = (0.19、0.33) で青色の NTSC 色度座標 (X, Y) = (0.14、0.08) よりも Y の値が特に大きかった。この素子においては電子輸送層の Alq₃ が EL 発光している可能性があることやゲスト材料 (Ide 102) の色純度が反映されているので、色純度に関してはゲスト材料や電子輸送材料などの最適化がさらに必要であると考えられる。

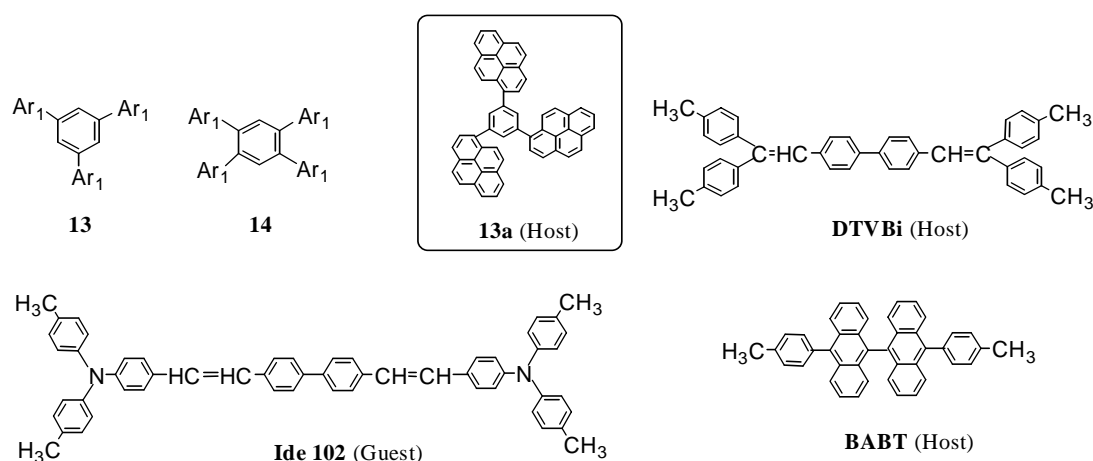


図-46 ポリアリールベンゼン化合物および青色発光のゲスト材料、ホスト材料

上述したすべての材料は、有機 EL の根幹をなすものであり今後さらなる展開、応用が可能である。今後、本研究で得られた知見を基に有機 EL 材料の性能がさらに発展することを期待する。

謝 辞

本論文を作成するにあたり、終始御懇篤な御指導と御鞭撻を賜った、佐賀大学大和武彦教授に深甚な謝意を表すとともに心からお礼を申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、終始有益な御教示と御助言を賜った上野和則博士に深く感謝の意を表します。

本論文を作成するにあたり、有益な御教示を頂いた野口英行教授、永野正光教授、北村二雄教授、竹下道範助教授に感謝致します。

また、本研究の一部を担当して頂いた、齊藤章人博士、Sven Andresen 博士、山田直樹修士、ならびにキャノン株式会社 OL プロジェクトのメンバー各位に感謝致します。